# Ingurugiroa: prozesuak eta kimika fisikoa

Juan E. Figueruelo
Martín Marino Dávila

*Itzultzailea:*
Jacinto Iturbe Barrenetxea

UEU

BFA DFB
Bizkaiko Foru Aldundia
Diputación Foral de Bizkaia
Kultura saila
Departamento de Cultura

© Udako Euskal Unibertsitatea
© Jacinto Iturbe Barrenetxea (itzulpena)
© Juan E. Figueruelo, Martín Marino Dávila

Jatorrizko izenburua: Química-Física del Medio Ambiente
Jatorrizko edizioa: Editorial Reverte, S.A.

ISBN: 978-84-8438-475-6
Lege-gordailua: BI-1812-2013

Inprimategia: PRINTHAUS S.L., Bilbo
Azalaren diseinua: Igor Markaida
Hizkuntza-zuzenketen arduraduna: Ander Altuna Gabiola

Banatzaileak: UEU. Erribera 14, 1. D BILBO telf. 946790546 Faxa. 946421021
Helbide elektronikoa: argitalpenak@ueu.org
www.ueu.org

Elkar Banaketa: Igerabide, 88 DONOSTIA

Galarazita dago liburu honen kopia egitea, osoa nahiz zatikakoa, edozein modutara delarik ere, edizio honen Copyright-jabeen baimenik gabe.

# Aurkibidea

**1. LURRAREN ATMOSFERA..... 9**
1.1. Sarrera..... 9
1.2. Gure ingurumena: Lurra..... 10
1.3. Hidrosfera..... 13
1.4. Atmosferaren sorrera eta bilakaera..... 14
1.5. Atmosferaren egitura..... 16
1.6. Atmosferaren konposizioa..... 21
1.7. Balantze energetikoa..... 23
1.8. Airearen mugimenduak..... 29
1.9. Atmosferaren hezetasuna..... 29
1.10. Haizeak. Zirkulazio orokorra..... 30
1.11. Haize-korronteak: atmosferaren termodinamika..... 37
1.12. Egonkortasun eta ezegonkortasun bertikalak..... 39
1.13. Inbertsioak..... 41
ERREFERENTZIAK..... 46

**2. ATMOSFERAREN KONTAMINAZIOA: SARRERA..... 47**
2.1. Sarrera..... 47
2.2. Airearen Kontaminazio Sistema..... 47
2.3. Kontaminatzaile primarioak eta sekundarioak..... 52
2.4. Sufre dioxidoa, $SO_2$-a..... 56
2.5. Karbono monoxidoa, CO-a..... 60
2.6. Nitrogenoaren oxidoak, $NO_x$-ak..... 64
2.7. Amoniakoa, $NH_3$-a..... 67
2.8. Konposatu Organiko Lurrunkorrak (KOL)..... 70
2.9. Partikulak..... 76
2.10. Aerosolek eragindako erradiazioaren dispertsioa eta ikuspena..... 90
2.11. Kontaminatzaileen barreiaketa: meteorologia..... 100
2.12. Airearen kalitatearen irizpideak..... 103
2.13. Kontaminazioa barne-espazioetan..... 108
2.14. Erradioaktibitatea eta radona..... 123
ERREFERENTZIAK..... 131

**3. TROPOSFERAREN OSAGAIEN EZAUGARRI FOTOKIMIKOAK..... 137**
3.1. Sarrera ..... 137
3.2. Fotokimikaren oinarriak..... 138
3.3. Eguzkiko argiaren intentsitatea troposferan..... 146
3.4. Erreakzio fotokimikoen abiaduren ebaluazioa..... 151
3.5. Troposferako $O_2$-aren absortzio-espektroa eta fotokimika ..... 154
3.6. Atmosferako beste osagai batzuen absortzioa eta fotokimika ..... 158
3.7. $OH^{\bullet}$ eta $HO_2^{\bullet}$ erradikalen iturri fotolitikoak..... 161
3.8. Prozesu uni- eta termolekularrak ..... 171
ERREFERENTZIAK ..... 174

**4. TROPOSFERAKO PROZESU NAGUSIEN ZINETIKA ETA MEKANISMOA..... 177**
4.1. Sarrera ..... 177
4.2. Alkanoen erreakzioak ..... 179
4.3. Alkilo erradikalen erreakzioak..... 183
4.4. Alkilperoxilo erradikalen erreakzioak ..... 184
4.5. Alkoxilo erradikalen erreakzioak..... 189
4.6. Alkenoen erreakzioak hidroxilo erradikalekin eta nitratoarekin..... 195
4.7. Alkenoen erreakzioak ozonoarekin: Criegee birradikalak..... 205
4.8. Alkenoen erreakzioak beste oxidatzaile batzuekin ..... 212
4.9. Alkinoen erreakzioak ..... 214
4.10. Hidrokarburo aromatikoen erreakzioak..... 216
4.11. Konposatu organiko oxigenatuen erreakzioak ..... 229
4.12. Nitrogenoa duten troposferako osagaien erreakzioak: konposatu ez-organikoak..... 236
4.13. Nitrogenoaren konposatu organikoak..... 253
4.14. Ozonoa troposferan. Ozonoaren eratze fotokimikoaren potentzialak .. 260
4.15. *Smog* sulfurosoa eta kontaminazio fotokimikoa..... 273
ERREFERENTZIAK ..... 276

**5. INGURUMENAREN KONPARTIMENTUEN ARTEKO TRANSFERENTZIAK ..... 283**
5.1. Sarrera ..... 283
5.2. Faseen arteko orekak: orotarikoak ..... 285
5.3. Aire-ura banaketa: Henry-ren legea..... 288
5.4. Aire-aerosolak banaketa..... 292
5.5. Beste sistema bifasiko batzuk ..... 293
5.6. Oktanol-ura banaketa-koefizientea: korrelazioak beste banaketa-koefizienteekin ..... 295

5.7. Adsortzioa: Junge-Pankow ekuazioa ..... 301
5.8. Kontaminatzaileen ezaugarri kimiko-fisikoetatik eratortzen diren ingurumen-inplikazioak ..... 303
5.9. Banaketa-koefizienteen aldakuntza tenperaturarekiko. Matxinsalto efektua ..... 311
5.10. Egonaldi-denborak ingurumen-konpartimentuetan ..... 312
5.11. Jalkitze-prozesuak ..... 313
5.12. Gasen jalkitze lehorra ..... 313
5.13. Partikulen jalkitze lehorra. Sedimentazioa ..... 319
5.14. Partikulen koagulazioa ..... 324
5.15. Partikulen egonaldi-denborak atmosferan ..... 327
5.16. Jalkitze hezea ..... 330
5.17. Nukleazioa ..... 331
5.18. Partikulen jalkitze hezea ..... 338
5.19. Espezie gaseosoen jalkitze hezea ..... 342
ERREFERENTZIAK ..... 351

**6. EURI AZIDOAK ..... 355**
6.1. Sarrera ..... 355
6.2. Erreakzio heterogeneoak ..... 356
6.3. $SO_2$-aren oxidazio-abiadura troposferan ..... 366
6.4. Erreakzio homogeneoak gas-fasean ..... 368
6.5. Prozesu heterogeneoak: ionizazio-orekak eta Henry-ren konstante efektiboak ..... 372
6.6. Oxidazio-erreakzioak fase akuosoan eta gainazalen gainean ..... 377
6.7. $NO_2$-aren oxidazioa azido nitrikora ..... 389
6.8. Azido sulfurikoaren eta azido nitrikoaren arteko erkaketa eta aldeak ..... 393
6.9. Meteorologiaren eragina ..... 397
6.10. Ingurumen-kimikaren dinamika: garraio-modeloak ..... 398
6.11. Behe-laino azidoak ..... 412
6.12. Efektu ekologikoak ..... 413
6.13. Garraioa distantzia handietara ..... 416
ERREFERENTZIAK ..... 421

**7. KLIMAREN ALDAKETA ETA BEROTEGI-EFEKTUA ..... 425**
7.1. Sarrera ..... 425
7.2. Berotegi-efektuaren mekanismoa ..... 429
7.3. Karbono dioxidoa, $CO_2$-a ..... 432
7.4. Ura, $H_2O$-a ..... 436
7.5. Metanoa, $CH_4$-a ..... 437

7.6. Oxido nitrosoa, $N_2O$-a ..... 442
7.7. Ozonoa, $O_3$-a, eta klorofluorokarbonoak ..... 444
7.8. Aerosolak eta hodeiak ..... 448
7.9. Erradiazioaren bortxaketa. Berotze globalaren potentzialak ..... 449
7.10. Eragin ez-zuzenak ..... 456
7.11. Iragarpenak beroketa globalaren gainean ..... 460
7.12. Berotegi-gasen emisioen murrizketa ..... 474
ERREFERENTZIAK ..... 493

**8. OZONO-GERUZA ..... 501**
8.1. Estratosfera: ozono-geruza ..... 501
8.2. Ozonoaren formazioaren eta suntsipenaren mekanismo ez-katalitikoa ..... 503
8.3. Ozonoaren suntsipenaren prozesu katalitikoak ..... 507
8.4. Kloroa (Cl) eta bromoa (Br) estratosferan ..... 515
8.5. Troposferako eta estratosferako kimiken arteko interakzioa ..... 521
8.6. Estratosferako hodeiak ..... 524
8.7. Zuloen sorreraren mekanismo orokorra ..... 526
8.8. Ozonoa suntsitzeko potentzialak. Montreal-eko protokoloa ..... 535
8.9. Artikoko troposferako ozonoaren suntsiketa ..... 541
8.10. Ozono-geruza gutxitzeagatik etorritako ondorioak ..... 546
ERREFERENTZIAK ..... 551

**9. HIDROSFERAKO KIMIKA: SARRERA ..... 557**
9.1. Sarrera ..... 557
9.2. Hidrosfera: ziklo hidrologikoa ..... 559
9.3. Uraren propietate fisiko-kimikoak ..... 562
9.4. Sistema akuatikoen propietate fisiko-kimikoak ..... 564
9.5. Salinitatea ..... 568
9.6. Tenperatura sistema akuatikoetan. Estratifikazio termikoa ..... 570
9.7. Sistema akuatikoetako gasak ..... 572
ERREFERENTZIAK ..... 577

**10. AZIDO-BASE ETA ERREDOX OREKAK SISTEMA AKUATIKOETAN ..... 579**
10.1. $CO_2$-aren orekak sistema akuatikoetan ..... 579
10.2. Orekak ur puruan eta ur gazitan ..... 581
10.3. Orekak sistema naturaletan ..... 585
10.4. Alkalinitatea eta gogortasuna ur naturaletan ..... 588
10.5. Erredox prozesuak: pε-E erlazioa ..... 593
10.6. Erredox prozesuak: pε-pH diagramak ..... 597

10.7. Fotosintesia ..... 602
10.8. Transmisio elektronikoa eta fosforilazioa ..... 605
10.9. Erreakzio fotoindependenteak ..... 607
10.10. Iluminazioa eta nutrienteak ..... 609
10.11. Erredox prozesuak sistema akuatikoetan: bakterioak katalizatzaile gisa ..... 617
10.12. Beste prozesu fotokimiko batzuk sistema akuatikoetan ..... 622
ERREFERENTZIAK ..... 626

**11. KONTAMINAZIOA SISTEMA AKUATIKOETAN ..... 629**
11.1. Kontaminatzaileen sailkapena ..... 629
11.2. Nutrienteak, sedimentuak eta eutrofizazioa ..... 630
11.3. Oxigenoa eskatzen duten hondarrak ..... 636
11.4. Patogenoak. Uraren purifikazio biologikoa ..... 642
11.5. Metalak: orokortasunak, merkurioa ..... 647
11.6. Kontaminatzaileen biometaketa ..... 656
11.7. Petrolioa ..... 667
11.8. Produktu organikoak ..... 673
11.9. Produktu ez-organikoak ..... 681
11.10. Kontaminazio termikoa ..... 685
11.11. Material erradioaktiboak ..... 687
ERREFERENTZIAK ..... 696

**ILUSTRAZIOAK ..... 699**

# 1. Lurraren atmosfera

## *1.1. SARRERA*

Azken urteotan, sistema naturalen kimikaren gaineko ikerketaren interesa era ikusgarrian handitu da. Kimikak gure inguruan eginkizun garrantzitsua betetzen du, eta sentimen publikoa da kontaminazioaren azaroaren errua produktu kimiko sintetikoei eta haien ekoizleei egoztea. Ez da aitortzen, hala ere, nola azken mendeetako ingurumen-arazo gehienek —hala nola ur potableen kontaminazio biologikoa— ebazpidea aurkitu zuten soilik zientzia, oro har, eta kimika, bereziki, aplikatu zitzaienean. Are gehiago, azken bosturtekoetan gizakiaren bizi-itxaropenean eta bizi-maila materialean gertaturiko gehikuntza txundigarriak, hein handi batean, kimikari eta produktu kimiko berrien erabilerari zor zaizkie. Egia da produktu kimikoak, adiera hedatuenean, direla ingurumenaren arazoen muinean daudenak, eta egia da, halaber, produktu horiek daudela ingurumenaren aldaketetan, bai lokaletan eta bai globaletan, munduko populazioaren gehikuntzak eta kontsumismo kimikoak areagotuta. Herri garatuetako osasun- eta bizi-mailetan gertatutako areagotzeak planetaren degradazio globalaren kontura gertatu dira.

Nahiz eta lehen paragrafoan kontaminazio berbaren gainean jarri enfasia, ingurumenaren kimikak kontaminazioaren azterketa baino askozaz ere gehiago barneratzen du. Soilik elementuen eta beraien konposatuen mugikortasun naturala ulertuz, hauteman daitezke giza jardueraren kausaz eragindako aldaketak.

Lurzorua eratzeko arroken haustura eta disgregazioa, landareek egiten duten produktu kimiko mugikorren ingestioa, eta, landarea hil ostean, produktu haien lurrerako itzulera, gero beste landare batzuek berrasimila ditzaten, ZIKLO BIOGEOKIMIKO deitzen denaren osagaiak dira, geologiak biologiarekin eta kimikarekin duen elkarrekintza agerian utziz. Are gehiago, ziklo biogeokimikoa ziklo geokimikoaren atal bat da soilik, zeinean material baten garraioa gertatzen baita lurretik itsasora, batzuetan atmosferan zehar pasatuz, gero, atzenean, lurrean birtxertatzeko. Ekaiak zikloetan zehar mugitzen dira, eta ziklo horietan hainbat aldaketa kimiko pairatzen dituzte. Ingurumenaren kimika da, hain zuzen, azaltzen saiatzen dena zergatik aldaketa espezifiko bat gertatu den edo zergatik bide konkretu bati jarraitu zion. Testuinguru horretan, definizio posible bat hau izan daiteke:

«Ingurumenaren Kimikak aztertzen du ekai kimikoek duten papera material naturalen sintesian eta deskonposaketan, haien izaera edozein izanik, gizakiaren eraginak ekarritako aldaketak barne». Ziklo biogeokimikoez hitz egiterakoan iradoki denez, eztabaidaezina da ingurumenaren kimika diziplina arteko zientzia bat dela, eta ezin daiteke ulertu beste diziplina batzuk erabili gabe, hala nola biologia eta geologia; ezta matematikaren, fisikaren, ingeniaritzaren eta medikuntzaren laguntza eduki ezik.

Ingurumenaren Kimika Fisikoa programa bat gauzatzeko orduan, bi orientabide daude, gorago seinalatutakotik ondorioztatu daitekeenez, eta bi orientabideok bi programa zeharo desberdin bidera ditzakete. Alde batetik, ingurumenaren kimika fisikoaz zentzu zabalean pentsa daiteke, hau da, ingurumenean «era natural» batean ematen diren prozesu kimikoak aztertzen dira. Ildo horretan, diziplinaren edukia naturan gertatzen diren prozesu fisiko-kimikoen azterketan zentratuko litzateke, eta jatorri antropogenikoa duen kontaminazioren kausazko prozesu fisiko-kimikoak era puntualean aztertuko lirateke, perturbaturiko prozesu «natural»arekin lotuta. Beste aldetik, programa hori kontaminazio antropogenikoko prozesuetan zentra zitekeen, eta aztertu soilik horiek erasandako prozesu «naturalak». Irtenbide ideala, bi orientabideok aldi berean kontuan hartuko lituzkeena izango litzateke, zeren eta ondoko dikotomia hau: ingurumen «natural-garbia» eta ingurumen «antropogeniko-kontaminatua», artifiziala baita. Gure ingurumena bakarra da, eta ezin dira bereizi erreakzio kimiko «naturalak» eta erreakzio kimiko «antropogenikoak», zeren ingurumeneko prozesu gehienetan jatorri bitzuetako espezieek parte hartzen baitute. Azken aukera hori izan da saiatu dena testu honetan.

### *1.2. GURE INGURUMENA: LURRA*

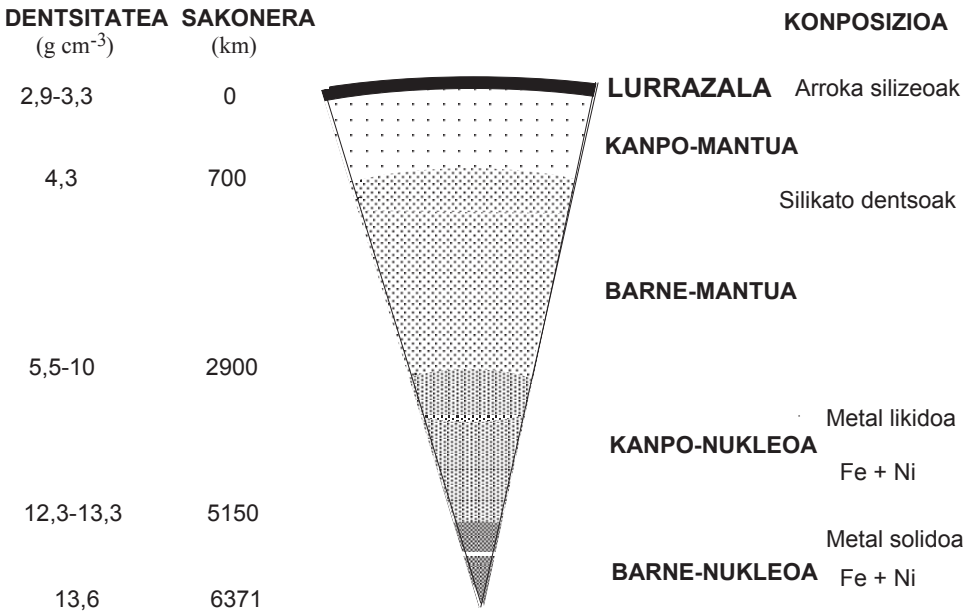
Gure ingurumena Lur planeta da, eta bertan gizakiok gure eginkizunak zona mugatu batean garatzen ditugu, nahiz eta, beherago ikusiko denez, planetaren zona desberdinen arteko materialaren garraioak zona urrunak elkarrekin erlazionatzen dituen, eta gure habitata den zona estuan ekoitzitako materialek gugandik oso urrun dauden eskualdeetan eragin nabaria duten.

Eguzki-sistemaren jatorriaren gainean, Lur planeta barne, eztabaidaren bat egon dagoen arren, gaur egun onartu egiten da Lurra eguzkiarekiko entitate independente gisan orain dela $4{,}6 \times 10^9$ urte inguru (4,6 eon inguru) eratu zela, protoeguzkiaren ekuatoretik indar zentrifugoaren kausaz erauzitako materialetik abiatuta.

Lurra hiru eskualde ongi desberdinduez osatuta dago: geosfera, hidrosfera eta atmosfera, dentsitatea txikiagotuz doalarik eragin grabitatorioa gutxituz doan heinean.

Atmosfera nagusiki gaseosoa da, eta haren osagai nagusiak $N_2$-a eta $O_2$-a dira. Hidrosfera ur likidoz osatuta dago, material disolbatuarekin eta barreiatuarekin;

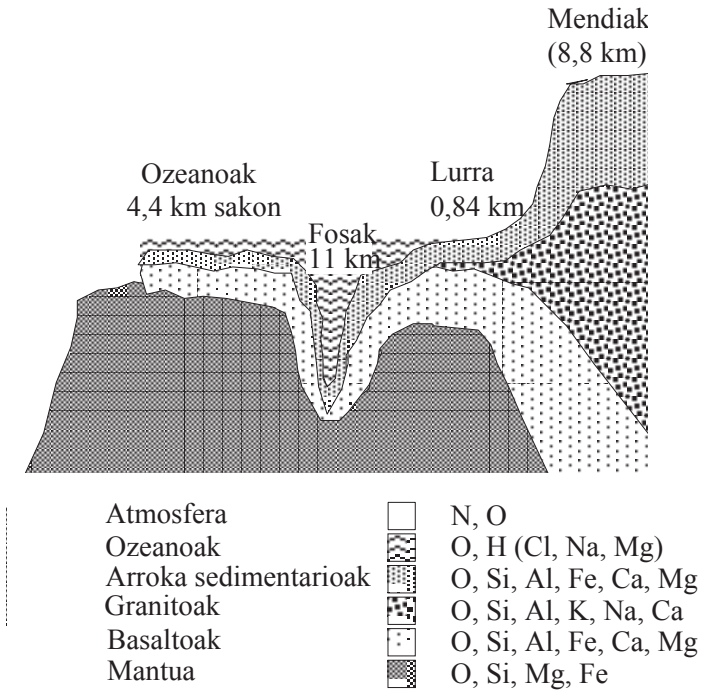
atal solidoa, geosfera, konposizioz heterogeneoena da, eta azken 4 eonetan haren ezaugarri nagusiak gutxi aldatu dira. Hiru geruzez konposatuta dago: nukleoa, mantua eta lurrazala, 1.1. irudian adierazten diren neurri hurbilduekin. Atal sakonenean, nukleoan, material dentsoena metatzen da, burdina-nikel aleazio bat, solidoa atal barrukoenean eta likidoa kanpokoenean. Mantua, funtsean, burdina eta magnesio silikato dentsoez osatuta dago.




**1.1. irudia. Geosferaren konposizioa eta dentsitatea.**

Bizia, Lurrean, atmosfera/hidrosfera/lurrazala bereizten dituzten mugen eskualdeen inguruetara zedarriztatuta dago, eta Globoaren eskualde horiek joan-etorri jarraituaren egoeran daude. Planetaren geruza mehe horretan —haren masa osoaren % 1 baino masa gutxiago duena— gertatzen diren aldaketen ezaguera da gizakiarentzat garrantzia duena, baldin eta giza espeziearen biziraupena ziurtatu nahi bada eta bizi-kalitaterik hoberena lortu nahi bada.

Lurraren gainazala estaltzen duen landaretza-, harea-, legar- eta ur-geruza mehearen azpian arrokazko ohantze bat dago, batez bestean 40 km inguruko sakonera duena, eta konposizioan desberdintasun lokalak dituena, zehazkiago, zona kontinentaletako geruza arrokatsuen konposizioaren eta zona ozeanikoetako geruza arrokatsuen konposizioaren artean desberdintasunak daude, eta horren arrazoia zera da, lurrazala osatzen duten jatorri sedimentarioko arroken eta jatorri igneoko arroken (granitoak eta basaltoak) konposizio desberdina, 1.2. irudian adierazten den moduan.




**1.2. irudia. Elementu ugarienak biziari eusten dion planetaren zonan.**

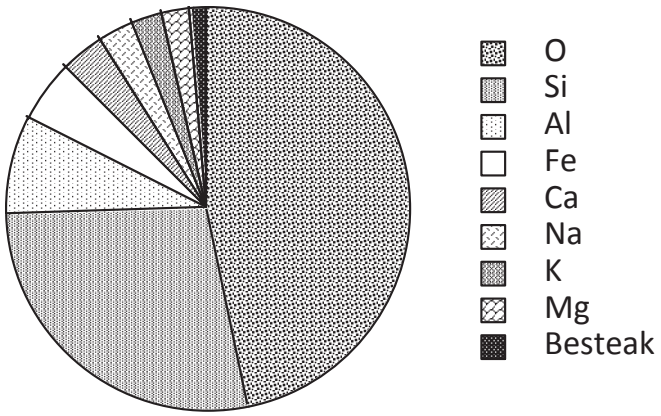
Lurrazalaren eta mantuaren arteko elkarrekintza garrantzitsua da bi ikuspuntutatik:

*a*) Jarduera bolkanikoa, mantuaren materiala gainazaleraino egotzi dezakeena.

*b*) Lurrazala eratzen duten plaka zurrunen mugimendua. Plaka horiek bereizten diren tokietan aktibitate bolkanikoa areagotu egiten da. Elkartzen direnean, bata bestearen gainera irristatuz, fosa ozeanikoak edo mendikateak eratzen dira. Bi kasuotan lurrazalaren materialaren konposizioan gertatzen diren aldaketak hutsalak dira masa guztiarekin erkatzen direnean, eta soilik garrantzi lokalekoak dira.

Beraz, eta lehen hurbilketa moduan, lurrazala konposizio konplexua duen sistema itxia dela kontsidera daiteke. 1.3. irudian, haren batez besteko konposizioa ematen da. Atmosfera eta hidrosfera kontuan hartzeak ez ditu ia aldatzen irudiko balioak. Ematen diren balioek harritu egiten dute: ugaritasun nabaria duten elementuak hain gutxi dira eta enparauak hain urri. Oxigenoa da elementurik ugariena, zeren lurrazalaren konposizioan ia % 50ean parte hartzen baitu, eta, nahiz eta bera izan atmosferako osagai nagusietariko bat eta hidrosferako nagusiena, parterik handiena silizioarekin konbinatuta dago, silikatoak eratuz. Silizioak, aluminioak eta burdinak osatzen dute lurrazalaren beste % 40, eta, beste ugaritasun-maila batean, gainontzeko % 10aren atal handia kaltzioz, sodioz, potasioz eta magnesioz osatuta

dago. Ezagunak zaizkigun, eta erabilera zabal eta hedatua duten metalak, hala nola Pb-a, Cu-a, Zn-a, Ag-a, etab., eta burdinaren salbuespenarekin, oso urriak dira: beste elementuekin batera, lurrazalaren % 1,4 soilik osatzen dute.




**1.3. irudia. Elementu desberdinen ugaritasuna lurrazalaren konposizioan.**

## *1.3. HIDROSFERA*

Berba honek bere barruan hartzen ditu urak Lurraren gainazalean agertzeko dituen era guztiak: ozeanoak, lakuak, ibaiak, lurrazpiko urak edo glaziarrak. Kontinenteen gainean hidrosferaren % 0,5 baino zer edo zer gutxiago kokatzen da, eta atalik handiena, % 80, ozeanoak dira, eta beste guztia itsas sedimentuetan dago okluituta. Ozeanoek Lurraren gainazalaren % 70 estaltzen dutela kontuan hartzen bada, haiek dira alderdi erabakitzailea Lurraren gainazalaren izaera fisikoa eta kimikoa definitzeko unean, eta, esaterako, klima aldatu egiten da ozeanoek eguzkiko energia absorbatzeko eta planetan zehar energia hori garraiatzeko duten ahalmenaren kausaz, eta, halaber, airea/ura interfazean hasten den lurrunketa-prezipitazio zikloaren bidez ere. Orobat, ozeanoek paper gailena betetzen dute bizi-prozesuetan parte hartzen duten $O_2$-aren eta $CO_2$-aren edukien erregulazioan. Azkenik, ozeanoak hidrosferako beste atalekin lotuta daude ziklo hidrologikoaren bidez, non ozeanoetatik atmosferara lurrundutako ura kontinenteen gainera elur edo euri gisa erortzen baita, eta, gero, ibaien bidez, berriro itsasora itzultzen da.

Itsasoko urak % 3,5eko edukia du gatz disolbatuetan, eduki hori batez ere ondoko ioiek osatuta dago: $Cl^-$, $Na^+$, $Mg^{+2}$, $SO_4^{2-}$, $Ca^{2+}$ eta $K^+$; bestalde, ur kontinentalak disoluzio diluituagoak dira (batez bestean, % 0,012koak, eta konposizio aldakorrekoak, lekuaren arabera). Honen gainean, aipagarri da zera ohartaraztea, itsasoko uren osagai nagusien kantitateak, goian aipatutako hurrenkeran ordena deshazkorrean dauden artean, ur gezen kasuan ordena ia-ia alderantzikoa dela: katioien kasuan, $Ca^{2+} > Na^+ > K^+$; eta anioien kasuan, $SO_4^{2-} > Cl^-$.

Gure jardueren esparrua, hau da, gure ingurumena, Lurraren lurrazalera, hidrosferara eta atmosferara murriztuta dago, eta giza aktibitateek perturbatu egin dituzte haien «egoera naturalak», eta horrela hitz egin daiteke kontaminazio atmosferikoaz, uren kontaminazioaz eta litosferaren kontaminazioaz. Nahiz eta kontaminazioren arrazoiak edo iturriak komunak izan daitezkeen, eta sarritan uretako kontaminazio-gertaerak kontaminazio atmosferikoarekin edo gainazalekoarekin lotuta joan, sistema gaseosoetako kontaminazio-gertaerak gobernatzen dituzten prozesu fisiko-kimikoak desberdinak dira sistema likidoetakoak gobernatzen dituztenen aldean eta horiek, beren aldetik, desberdinak dira egoera solidoaren kontaminazioa gobernatzen dutenen aldean; desberdina den moduan erreakzio gaseosoen kimika edo egoera likidoko erreakzioen kimika, azken horietan agertzen baitira egoera gaseosoan edo egoera solidoan existitzen ez diren hainbat aldagai, hala nola pH-a, erredox prozesuak edo/eta ioien agerpena. Liburu honetan kontaminazio atmosferikoarekin hasiko denez, kapitulu honen gainerakoa atmosferaren ezaugarri kimikoen azterketa zehatz eta sakona egitera dedikatuko da, atmosferaren beraren sorreratik eta bilakaeratik hasita.

### *1.4. ATMOSFERAREN SORRERA ETA BILAKAERA*

Gaurko atmosfera prozesu geldo eta motel baten emaitza da, eta, lehenago esan den legez, orain dela $4{,}6 \times 10^9$ urte inguru hasi zen. Hasieran Lurra planetoideen eta meteoritoen konglomeratu bat zen, H-zko eta He-zko geruza batez inguratua (hau da, eguzkian ugaritasun handieneko elementuek inguratua): PROTOATMOSFERA. Planetaren hazte-aldian garaturiko tenperatura altuek eta eremu grabitatorio ahulak He guztiaren eta H-aren atal nagusiaren espaziorako ihesa eragin zuten, baina H-aren atal txiki bat atxikita geratu zen beste elementu batzuekin erreakzionatzean. Horrela, C-arekin metanoa, ($CH_4$, g), eratu zuen, N-arekin, amoniakoa, ($NH_3$, g), eta O-arekin ur-lurruna, ($H_2O$, g), atmosfera primigenioaren, ATMOSFERA I, oinarrizko osagaiak izan zirenak, izaera erreduktorea zuena, eta hura gailendu zen planetaren existentziaren lehen 0,6 eonetan. Oinarrizko konposatu horiei gehitu egin behar zaizkie beste hainbat osagai minoritario, hala nola: $CO_2$-a, $SO_2$-a, $N_2$-a, $H_2$-a, HF-a eta HCl-a, aktibitate bolkaniko intentsuak sorraraziak eta askatuak.

Hurrengo bi eonetan, barne-ekarpen energetikoek (energia geotermikoa, energia erradioaktiboa, deskarga elektrikoak) eta kanpo-ekarpenek (eguzkiaren eta izarren erradiazioak) ur-lurrunaren deskonposizioa edo fotolisia faboratu zuten:

$$H_2O \xrightarrow{+\ h\nu} H_2 + \tfrac{1}{2}\, O_2 \qquad (1.1)$$

$O_2$-a eta $H_2$-a eratzen zirelarik. $H_2$-ak, hein handi batean, kanpo-espaziora ihes egiten jarraitu zuen artean, oxigenoak, dentsoagoa (masa molekular handiagokoa) eta biziki erreaktiboa, metanoa eta amoniakoa oxidatzen zituen:

$$CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O \qquad (1.2)$$

$$2\ NH_3 + 3\ O_2 \longrightarrow N_2 + 3\ H_2O \qquad (1.3)$$

ur-lurrunaren, anhidrido karbonikoaren eta nitrogenoaren kantitateak emendatuz, eta metanoaren eta amoniakoaren kantitateak urrituz. Orobat, eguzkiaren argiaren UV erradiazioak ($\lambda < 242$ nm), $O_2$-aren gainean erasotzerakoan, ozonoa sortu zuen:

$$3\ O_2 \xrightarrow{+\,h\nu} 2\ O_3 \qquad (1.4)$$

zenbait etapatako mekanismo baten bidez:

$$O_2 \xrightarrow{+\,h\nu} 2\ O \qquad (1.5)$$

$$O + O_2 \longrightarrow O_3^* \qquad (1.6)$$

$$O_3^* + M \longrightarrow O_3 + M^* \qquad (1.7)$$

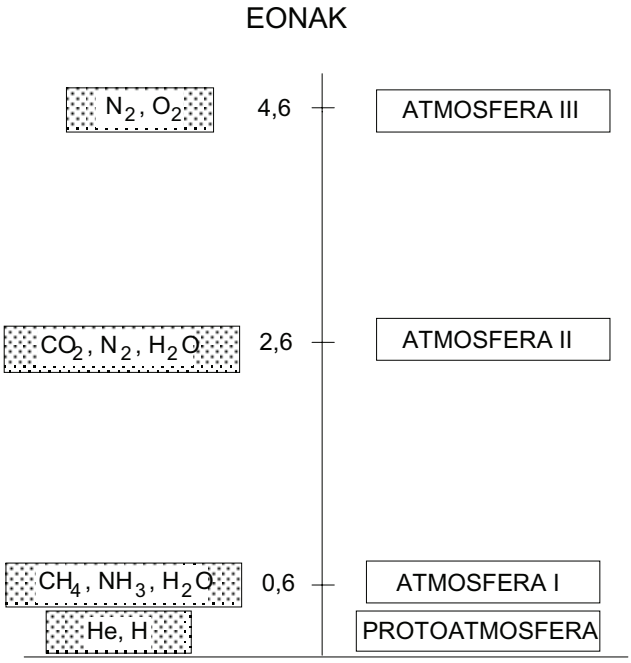
non M-k, molekula bat ($N_2$, $O_2$) adierazten baitu, beharrezkoa dena erreakzioan sortutako energia xahutzeko ( * goi-indizeak egoera eszitatua adierazten du, egoera beroa edo soberako energia duen egoera, eskuarki bibrazionala edo errotazionala).

Aurreko fotodisoziazioa gutxiagotuz joan zen ozonoa formatuz zihoan heinean, zeren azken horrek UV erradiazioa absorbatzen baitu, (1.6) erreakzioaren alderantzizkoa eragiteko:

$$O_3 \xrightarrow{+\,h\nu'} O + O_2 \qquad (1.8)$$

hau da, ozonoa UV erradiazioen ezkutu babeslea da, eta, horregatik, haren formazioak Lurraren gainazalera iristen zen erradiazio kopurua gutxitu egin zuen, planeta eta haren atmosfera hoztuz, eta ondorioz, ur-lurruna kondentsatu egin zen, hodeiak eratuz, eta beste etapa bat hasi zen non euria uholdeka egiten baitzuen, lehendabiziko ibaien, lakuen eta ozeanoen formazioa ahalbidetuz, hitz batean, hidrosferaren formazioa ahalbidetuz. Halaber, ur-lurrunaren kondentsazioak kopuru txikian zeuden gas gehienak berarekin eraman zituen, eta ur likidoan disolbatuta geratu ziren. Disoluzio hori, lurrazaletik etorritako ioi multzo batekin hornitua, «zopa primitibo»aren hazia izan zen, eta prozesu ebolutibo batean mikroorganismo

anaerobioak sortu zituen, eta geroago aerobioak. Fotosintesia azaldu zenean, $CO_2$-aren maila baxatu zen, noski, $O_2$-arena bizkor handitu, eta $N_2$-arena, gas geldoa izanik, mantendu; eta, bi eoneko prozesu baten ondoren, gaur eguneko atmosferara iritsi zen. 1.4. irudian, planetaren sorreratik abiatuta elkarren ondoan etorri diren atmosfera mota desberdinak adierazten dira, osagai nagusiekin.




**1.4. irudia. Atmosferaren bilakaeraren eskema.**

## *1.5. ATMOSFERAREN EGITURA*

Atmosferaren ezaugarriak ez dira homogeneoak. Aldatzen dira ez bakarrik altuerarekin, baizik eta latitudearekin, urtaroekin, eguzkiaren aktibitatearekin, eta abarrekin ere.

Nahiz eta, hasiera batean, pentsa zitekeen propietate batzuk, hala nola espezie gaseosoen kontzentrazioa, presioa eta tenperatura, altitudearekin uniformeki aldatu beharko zirela, hori ez da horrela gertatzen, 1.5. irudian ikusten den moduan, non tenperaturaren, presioaren eta ozonoaren kontzentrazioaren aldakuntzak altuerarekiko adierazten diren. Aldakuntza horiek, hein batean, azaldu egiten dira, baldin atmosfera geruzetan zatitzen bada. Hainbat klasifikazio burutu dira geruza-zatiketa hori egiteko orduan, propietate bakoitzak —hala nola presioa, konposizioa, propietate elektrikoak edo magnetikoak, eta abar— altuerarekiko dituen aldakuntzak aintzat hartuz, nahiz eta aspaldikoetariko bat, eta kontaminazio-ikerketetarako

ondoen egokitzen dena, tenperatura-altuera profilean oinarritzen dena izan. 1.5. irudian beha daitekeenez, lehen geruzan, TROPOSFERAn[1] (15 km inguru lodi dena), tenperatura altuerarekiko gutxitu egiten da, gutxi gorabehera linealki, batez besteko balioa (tenperaturaren gradiente bertikal normala) 6,4 °C/km izanik. Troposfera TROPOPAUSAn bukatzen da, non tenperaturaren inbertsio bat gertatzen baita, eta horrek hurrengo zonarekin, ESTRASOFERArekin, muga egiten du, 15 km-tik 50 km-raino hedatzen dena, eta bertan tenperatura hazi egiten da, poliki hasieran, malda handiagoarekin gero, beste inbertsio-puntu bateraino heldu arte, ESTRATOPAUSA deitua. Horren gainetik MESOSFERA hedatzen da, 50 km eta 80 km artean, eta hemen ere tenperatura aldatu egiten da, gutxi gorabehera estratopausaren 0 °C-tik mesopausaren –80 °C-raino, non hirugarren inbertsio bat gertatzen baita, eta TERMOSFERA izeneko zona hasten baita. Atmosfera 2.000 km ingururaino hedatzen den arren, 150 km-ko altueratik gora molekula kopurua bolumen-unitateko hain da txikia, ezen tenperaturaren kontzeptuak ez baitu ia inolako esanahirik.

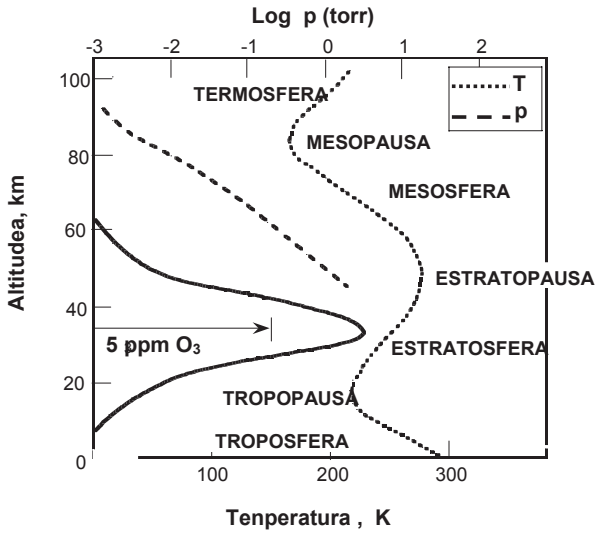
Zergatik gertatzen dira tenperaturaren aldaketa horiek altitudearekin? Troposferaren kasuan, altuerarekiko tenperaturaren gutxipenaren arrazoia hau da, Lurrak absorbatu egiten duelako eguzkiaren erradiazio ikusgaia eta UV hurbila, gero, erradiazio termiko gisan berregozten du, eta, ondorioz, gainazalaren ondoko airea berotu egiten da. Aldi berean, nahaste bertikal azkarra eta sendoa gertatzen da, eta, horrela, partikulak eta gas kontaminatzaileak Lurraren gainazaletik tropopausaraino egun gutxi batzuetan joan daitezke, edo are denbora laburragoetan ere, baldintza meteorologikoen arabera. Halaber, ia ur-lurrun guztia, hodeiak eta prezipitazioak eskualde horretan gertatzen dira, eta arrastez gertaturiko kontaminatzaileen desagerpena garrantzitsua izan daiteke. Gorago aipatu den troposferaren lodiera batez besteko lodiera bat da, zeren geruza horren lodiera latitudearekin eta urtaroekin aldatu egiten baita. Poloetan estuagoa da (7 km inguru) eta zabalagoa ekuatorean (17 km inguru), eta udan altuerak handiagoak dira neguan baino. Inbertsio-puntuan, tropopausan, tenperatura ere ez da uniformea: balioak ekuatoreko –80 °C-etatik poloetako –50 °C-etaraino alda daitezke. Tropopausan zehar, eta bi norabideetan, materia-truke motela gertatzen da, eta hori garrantzitsua da estratosferara iristen diren kontaminatzaileak ezabatzeko unean.

Estratosferan erreakzio fotokimiko multzo bat gertatzen da, (1.9)-koak, non $O_2$-a eta $O_3$-a protagonista nagusi diren. Aurreko atalean jadanik adierazi denez, $O_3$-ak 200-290 nm-ko UV erradiazioa absorbatzen du, eta $O_2$-ak erradiazio are energetikoagoa absorbatzen du, $\lambda < 200$ nm. $O_3$-ak gauzatzen duen argiaren absortzioa da altuerarekiko tenperaturaren gehikuntzaren arrazoia. $O_3$-ak eta $O_2$-ak, eszitatuta, fotodisoziazioa pairatzen dute, (1.5)-(1.8) erreakzioen segidaren arabera, eta segida horri ozonoaren eta oxigeno atomikoaren arteko kolisioa gehitu behar zaio:

1. Presio-maila desberdinen artean diferentziak nabaritzeko, batzuetan troposferan lau geruza desberdintzen dira: goi-troposfera (batez besteko presioa, 315 mbar), troposfera ertaina (500 mbar), behe-troposfera (685 mbar), eta gainazaleko geruza (990 mbar).

$$
\begin{aligned}
&O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,O \\
&O + O_2 \longrightarrow O_3 \\
&O + O_3 \longrightarrow 2\,O_2 \\
&O_3 \xrightarrow{h\nu'} O + O_2
\end{aligned}
\qquad (1.9)
$$

Horrela, hain zuzen, molekula horiek jarraituki formatu eta suntsitu egiten dira, $O_3$-aren kontzentrazio estazionarioa sorraraziz, Lurraren gaineko bizirako behar-beharrezkoa dena, zeren troposferara iristen den eguzkitiko erradiazioak soilik $\lambda >$ 290 nm-ko atal espektrala agertzen baitu. Kontaminatzaileek eragindako $O_3$-aren geruzaren suntsipenak (gai honi kapitulu bat eskainiko zaio) ahalbidetzen du energia handieneko erradiazioak Lurraren gainazalera iristea, denok dakizkigun ondorioekin, hala nola azaleko kantzerra gizakiengan eta beste hainbat gura ez diren ondorio, animalietan zein landareetan.




**1.5. irudia. Presioaren, tenperaturaren eta [$O_3$]-aren aldakuntza altitudearekin.**

Estratosferan nahasketa bertikala minimoa da eta ez da prezipitaziorik gertatzen, beraz, ez da arrasteren bidezko kontaminatzaileen harrapaketarik gertatzen ere. Ondorioz, partikulen injekzio masiboren bat gertatzen denean, esaterako, erupzio bolkaniko baten kasuan, estratosferako partikula-geruzek denbora-tarte luzeetan iraun dezakete, urte batekoak edo gehiagokoak.

Mesosferan tenperaturak jaitsi egiten dira berriro eta nahasketa bertikala egon badago. Tenperaturaren beherapena $O_3$-aren kontzentrazioaren beherapenarekin eta (1.9) erreakzioen gutxipenarekin batera doa, haietan sorturiko bero-askapena murriztuz.

Termosferan tenperaturak gora egiten du, bai $O_2$-ak, bai $N_2$-ak eta bai beste espezie atomikoek eragindako $\lambda < 200$ nm-ko erradiazioaren absortzioaren kausaz, geroago ikusiko denez.

Altuerarekin presioak duen aldakuntzaren jatorria zera da, planetaren akzio grabitatorioa atmosferaren molekulen gainean. Presioaren aldaketa infinitesimala $z$ altueran, altueran gertatzen den aldaketa infinitesimal baten kausaz, honela adieraziko da:

$$dp(z) = \rho(z)\, g\, dz \tag{1.10}$$

non $\rho(z)$, airearen dentsitatea baita altuera horretan, eta $g$ grabitazio-konstantea. Gure atmosferan ohikoak diren presioetan, dentsitatea presioarekin eta tenperaturarekin erlazionatzeko gas idealen ekuazioa erabil daiteke

$$\rho(z) = \frac{\overline{M}_{\text{aire}}\, p(z)}{RT(z)} \tag{1.11}$$

non $\overline{M}_{\text{aire}}$, airearen batez besteko masa molekularra baita ($M_{\text{aire}} = 28{,}97$ g·mol$^{-1}$), eta $R$, gasen konstantea. Goiko adierazpen hori (1.10)-ean ordezkatuz, ondoko ekuazio diferentziala lortzen da:

$$\frac{d \ln p(z)}{dz} = -\frac{1}{\left(\dfrac{RT(z)}{\overline{M}_{\text{aire}}\, g}\right)} \tag{1.12}$$

Adierazpide horretan kontuan hartu da $p$-ren gradientea negatiboa dela $z$-rekiko (hots, presioa gutxitu egiten da altuerarekiko), eta $\left(\dfrac{RT(z)}{\overline{M}_{\text{aire}}\, g}\right)$ faktorea, eskala-altuera deitzen da (haren dimentsioak luzera batenak dira). Ez bada kontuan hartzen $T$-ren aldaketa $z$-rekiko, atmosferaren lehen kilometroetako eskala-altuera, gutxi gorabehera, $H = \left(\dfrac{RT}{\overline{M}_{\text{aire}}\, g}\right) \approx 8$ km da. Baldin eskala-altuera konstante dela kontsideratzen bada,

(1.12) integratu egin daiteke, eta lortu ondoan ematen den adierazpena, atmosferaren lehen kilometroetarako presioaren aldakuntza altuerarekiko ematen duena:

$$p(z) = p(0)e^{-z/\frac{RT}{\overline{M}_{\text{aire}}g}} = p(0)e^{-\frac{z}{H}} = p(0)e^{-\frac{z}{8}} \qquad (1.13)$$

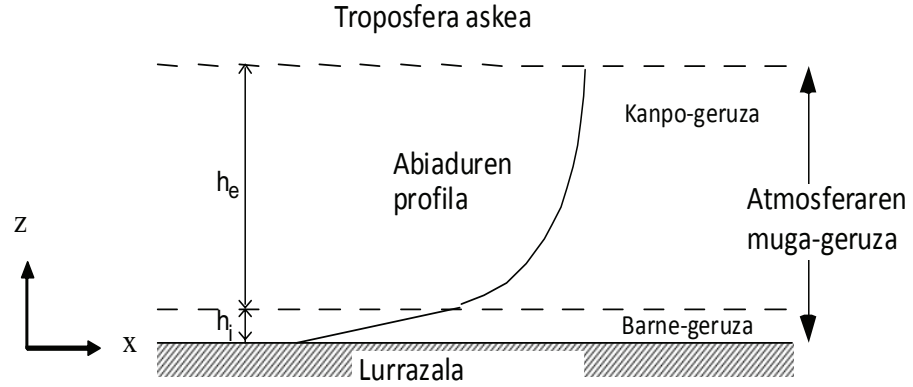
non $p(0)$, zero mailako presioa baita; itsas mailan, $p(0) = 1$ atm = 760 Torr = 1,013 × $10^5$ Pa. Eskala-faktorea 8 km-koa izateak zera suposatzen du, altuera horretara,

$$p(8) = \frac{p(0)}{e} = \frac{p(0)}{2{,}718} = 0{,}368\,p(0) \approx 3{,}7 \times 10^4 \text{ Pa} = 0{,}37 \text{ atm}$$

hau da, altuerako 8 km bakoitzeko, presioa 2,7-ko faktore batez gutxitzen da.

Atal hau bukatu aurretik, komenigarria da adieraztea ezen, atmosferako kontaminazioari dagokionez, kontaminazio-iturri gehienak kokatuta daudela troposferaren lehen metroetan, non lurrazalak eta haren tenperatura-profilak sortutako marruskadura-indarrek eginkizun garrantzitsua jokatzen baitute aire-masen dinamikan eta kontaminatzaileen nahaste-prozesuetan. Testuinguru horren arabera, troposfera bi geruzetan egituratzen da: **atmosferako muga-geruza**, gutxi gorabehera 1 km-eko altueraraino hedatzen dena, eta hortik goragoko beste guztia, **troposfera aske** izenez ezagutzen dena. Lehen geruza horretan, aireak gainazalarekin dituen marruskadura-indarrek eragina dute airearen mugimenduaren gainean, eta mugimendu hori difusio turbulentuz gertatzen da, hots, osagai mekanikoak eta termikoak dituen prozesu baten bidez, non turbulentzia-maila atmosferako ezegonkortasunaren funtzioa baita (gero definitu eta aztertuko dena), eta, halaber, gainazalaren zimurtasunaren funtzioa eta haizearen abiaduraren funtzioa. Troposfera askean, gainazalaren eragina anulatu egiten da.

Beste muturrean, lurrazaleko zorutik altuera txikietan, metro bat ingurukoetan edo txikiagoetan, indar biskosoek airearen mugimendua eragozten dute, eta haren abiadurak zeroren hurbilekoak dira. Muga-geruzaren barne-azpigeruza horretan, materiaren garraioa, aire-lurra interfazetik edo aire-lurra interfazera, difusio molekularrez gertatzen da, eta fluxua laminarra da. Fluxu mota honek baldintzatzen ditu jalkitze-prozesuak —5. kapituluan aztertuko direnak—. 1.6. irudian, aipatutako troposferaren eskualdeetan gertatzen den fluxuaren eskema erakusten da. Muga-geruzaren kontzeptua dinamikoa da: haren dimentsioak aldatu egiten dira egunaren orduarekin eta baldintza klimatologikoekin. Ez da erraza haren determinazio esperimentala: erradiozunden profilak, lidar-teknikak, sodarra, radarra, etab. erabili dira. Erreferentzia honetan (Seibert *et al.,* 2000) muga-geruzaren altuera determinatzeko erabiltzen diren metodo operazionalen eta teknikoen berrikuspen kritikoa egiten da.




**1.6. irudia. Muga-geruzaren adierazpen eskematikoa (Thibodeaux, 1996), egokituta.**

## *1.6. ATMOSFERAREN KONPOSIZIOA*

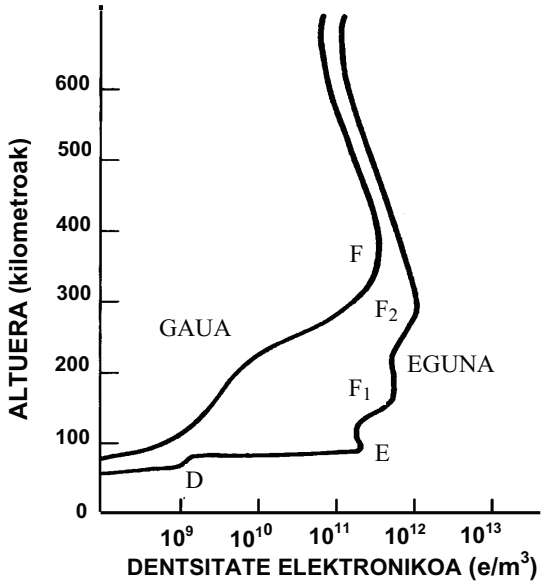
Nahiz eta atmosferaren masa totala gutxi gorabehera $5 \times 10^{15}$ t-koa izan, Lur osoarenaren milioirena baizik ez da. Are gehiago, masa atmosferiko hori atmosferaren lehen 30 km-en barruan dago, eta ez da gehiegizkoa esatea atmosfera Lurraren pelikula txiki eta babeslea dela. Atmosferaren konposizioa egonkorra da, eta haren osagai nagusiak erregulatuta datoz formazio-deskonposizio ziklo batzuen bidez, haien kontzentrazio estazionarioetara daramatzatenak, batez ere lurrazalaren inguruan. 1.1. taulan, aire sikuaren konposizioa, itsas mailan, adierazten da, eta osagaien proportzioa gutxi aldatzen da 80 km-ko altueraraino.

**1.1. taula. Aire sikuaren konposizioa, itsas mailan.**

| Osagaia | %-a, bolumenean | Osagaia | %-a, bolumenean |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | 78,085 | Kr | 0,000 114 |
| $O_2$ | 20,946 | $H_2$ | 0,000 05 |
| Ar | 0,934 | CO | 0,000 01 |
| $CO_2$ | 0,031 4 | Xe | 0,000 008 7 |
| Ne | 0,001 82 | $O_3$ | 0,000 002 |
| He | 0,000 524 | $NH_3$ | 0,000 000 6 |
| $CH_4$ | 0,000 15 | $NO_2$ | 0,000 000 1 |

Proportzio oraindik txikiagoetan daude $SO_2$-a, $H_2S$-a, hainbat hidrokarburo, nitrogenoaren beste oxido batzuk, eta abar. Ur-lurruna ez da taulan jarri, zeren haren proportzioa aldakorra baita, % 0,01 eta % 5 artekoa, eta tenperaturaren menpean dago, geroago ikusiko denez. $N_2$-a eta $O_2$-a osagai nagusiak diren artean —bion artean totalaren % 99 baino gehiago dute—, beste osagai asko oso proportzio baxuan daude. Hain zuzen ere, haien aberastasuna % 0,0001ekoa baino txikiagoa denean, aztarna-osagai deitzen dira. Gorago aipatu den moduan, nahastearen

gasen proportzioa, praktikan, aldaketarik gabe mantentzen da altuerarekiko, salbu eta goi-geruzetan fotolisia pairatzen duten osagaien kasuan. Horrela, 1.5. irudian ikusi da nola $O_3$-ak kontzentrazio handiena estratosferan lortzen duen; termosferan, $N_2$-aren eta $O_2$-aren fotolisien ondorioz, espezie nagusiak, $N_2$-az eta $O_2$-az gain, $O_2^+$-a, O-a, $O^+$-a eta $NO^+$-a dira eta, ikusten denez, horietariko asko espezie ionizatuak dira, eta, elektroi askeekin batera, irrati-uhinen hedapena aldatu egiten dute. Espezie ionizatuen presentzia da, hain zuzen, atmosferako geruzak sailkatzeko beste klasifikabide desberdin baten oinarria. Horren arabera, behe-geruza, 70 km-rainokoa, geruza neutroa da, eta 70 km eta 500 km artean ionosfera hedatzen da, azpigeruza desberdinetan bereizia, bakoitza espezie ionizatuen konposizio desberdinekin, eta irrati-uhin desberdinen erreflexio-ahalmen desberdinekin. Hain zuzen, ionosferako kargek uhin elektromagnetikoekin dituzten interakzioek uhinok desbideratu egiten dituzte aurretik duten traiektoriatik; errefrakzio-indizea karga-dentsitatearen eta erradiazioaren uhin-luzeraren funtzio da. Horregatik, eta uhin-luzeraren arabera, uhina kurbatu egiten da, azpigeruza desberdinetan (D, E, F...) islatu egiteraino. Azpigeruza batzuen propietate elektrikoak egunaren orduarekin aldatu egiten dira. Argi-orduetan, molekula neutroak fotolizatu egiten dira, zatiki kargatuak eta elektroiak ekoitziz, eta, ondorioz, nahiz eta partikula mota bitzuok elkarrekin kolisioz birkonbinatu eta molekula neutroak birsortu, kargen kontzentrazio estazionario batera iristen da. Gauez, fotoi-gabezian, soilik birkonbinazio-prozesua gertatzen da, eta, baldin kargatutako espezien kontzentrazioak altuak badira, altua izango da, halaber, haien arteko erreakzio-tasa, eta espezie horiek desagertzera irits daitezke. D azpigeruzan karga-dentsitatea gau-orduetan gutxitu egiten da baina ez era drastiko batean; aldiz, F geruzan hori gertatzen da, halako eran non, gauez, haren konduktore-izaera galdu egiten baita, eta aldi berean izaera horrekin lotuta dauden propietateak ere. Hau da irrati-igorle urrunen emisioak gauez klarki hartzeko arrazoia. 1.7. irudian, geruzen bilakaera ematen da, eta haien dentsitate elektronikoa eguzki-argiaren presentzian.




**1.7. irudia. Ohiko ionizazio-profilak, egunaren orduaren arabera.**

## *1.7. BALANTZE ENERGETIKOA*

Atmosferaren ezaugarri kimiko-fisikoak eta Lurraren balantze energetikoa, hein handi batean, atmosferan gertatzen diren masa- eta energia-transferentziek determinatzen dituzte, horregatik transferentzia horiek xehetasunez aztertzea merezi dute. Atmosferaren hidrosferaren eta geosferaren artean trukatzen den energia itxura desberdinen pean gertatzen da: mekanikoa (zinetikoa eta potentziala), kimikoa, kalorifikoa, elektromagnetikoa. Azken hori, eguzkiaren erradiaziotik datorrena, kanpo-iturri bakarra da, eta eginkizun nagusi bat jokatzen du. Lurraren gainazalak eta haren atmosferak tenperatura epel bat mantentzearen arrazoia eguzkiko energia da.

Eguzkia eta Lurra gorputz beroak dira, eta horregatik erradiazio elektromagnetikoa egozten dute; beraien erradiazioen espektroak gorputz beltz baten espektrora hurbil daitezke, eta hori Planck-en legeak ematen du:

$$F(\lambda) = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{ch/kT\lambda} - 1} \qquad (1.14)$$

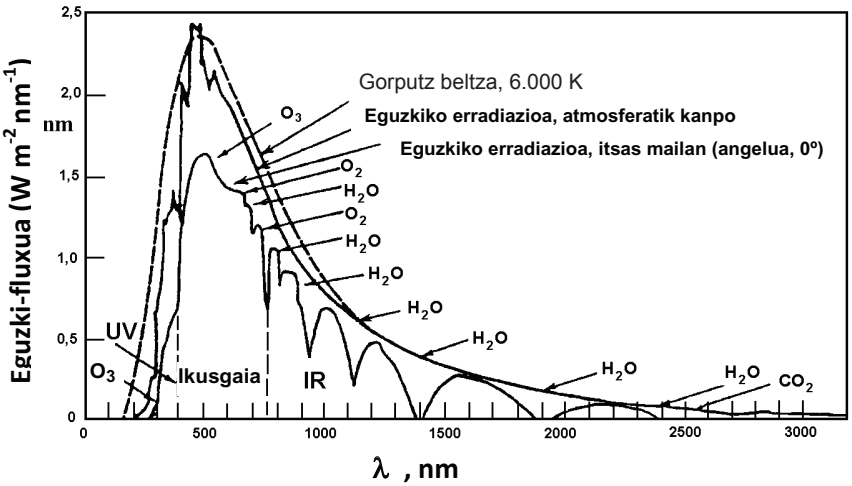
non $F(\lambda)$, gorputz beltzaren gainazalak emitituriko erradiazioaren fluxua (potentzia-gainazal unitateko) baita, $\lambda$ uhin-luzeran eta $T$ tenperatura absolutuan. (1.14) adierazpenaren integrazioak, uhin-luzera guztietara, Stefan-Boltzmann ekuazioa lortzea ahalbidetzen du:

$$F = \sigma T^4 \qquad (1.15)$$

eta horrek erakusten du nola gorputz beltz baten gainazalak emitituriko fluxu totala, $F$, tenperaturaren laugarren berreduraren funtzio dela, eta $\sigma$ , konstante bat da, Stefan-Boltzmann konstantea ($\sigma = 5{,}67 \times 10^{-8}$ W $\cdot$ m$^{-2}\cdot$K$^{-4}$). Beraz, Lurraren gainazalera iristen den eguzki-fluxua, eguzkiaren gainazalaren tenperaturaren funtzioa izango da ($T$ = 6.000 K), Lurraren eta eguzkiaren arteko distantziarena, eta eguzkiaren eta Lurraren tamainena (Lurraren orbitaren erradioa eta Lurraren eta eguzkiaren erradioak). Zehazki, erradiazioarekiko normala den atmosferaren gainazal batera iristen den eguzkiko fluxuak **eguzki-konstante** deitzen da, eta haren balioa 1.370 W$\cdot$m$^{-2}$ da (19,2 kcal$\cdot$min$^{-1}\cdot$m$^{-2}$). Eguzkiko erradiazioa hartzen duen Lurraren azalera, edozein momentutan, $\pi R^2$ da, non $R$, Lurraren erradioa baita, eta azalera hori Lur osoaren azaleraren ($4\pi R^2$) laurdena da; beraz, Lurrak hartzen duen batez besteko eguzki-fluxua, gainazal-unitateko, zera izango da: 1.370/4 = 343 W$\cdot$m$^{-2}$. Baldin energia hori guztiori Lurraren gainazalera iritsiko bazen eta bertan geratuko bazen, planeta aspaldi lurrunduta egongo zen. Konplexuak dira balantze energetikoa oso muga zorrotzen artean mantentzen duten faktoreak, eta faktoreok erabakigarriak dira Lurraren gaineko bizia —gaur egun ezagutzen dugun modukoa— baldintzatzen duten ezaugarri klimatikoei eusteko unean.

(1.14) erlazioari maximoaren baldintza aplikatuz, fluxu maximoko uhin-luzeraren balioa lor daiteke, eta haren balio hurbildua hau da: $\lambda_{max}(\text{nm}) = 2{,}9 \times 10^6/T$. Gorputz beltza zenbat eta beroagoa izan, ez bakarrik energia gehiago egozten du, emisioa bera ere uhin-luzera laburragoetan emititzen du.

Atmosferaren kanpoaldera heltzen den eguzkiko erradiazioaren espektroak maximo bat du ikusgaiaren aldean, eta UVan atal behagarri bat hauteman daiteke. Espektro hori, 6.000 K-ean dagoen gorputz beltzaren oso antzekoa da, ondoko 1.8. irudian ikus daitekeen moduan. Eguzkiko erradiazioa Lurraren atmosferan zehar pasatzen denean, hainbat aldakuntza pairatzen ditu, bai intentsitatean, bai konposizioan, atmosferaren osagaiek eragindako absortzioaren eta difusioaren kausaz. Fluxu aktinikoa (aire-bolumen jakin batek jasaten duen eguzki-fluxua), noski, bidean topatu dituen atmosferaren osagaien eta kontzentrazioen menpean egongo da, hau da, kontsideratzen den bolumenaren kanpo-espazioarekiko distantziaren, eguzkiarekiko eratzen duen angeluaren —hots, egunaren ordu, urtaro, latitude, hodeien presentzia eta lurzoruaren albedoaren— araberakoa izango da. Aldaketa hauek 3. kapituluan era kuantitatiboan zehaztuko dira. Lurrazalera iristen den eguzkiko erradiazioaren aldaketa espektralaren gainean hau esan daiteke, UV eskualdearen atal energetikoena desagertu egin dela, eta, halaber, atal ikusgaiaren frakzio garrantzitsu bat, 1.8. irudian ikus daitekeen moduan.




**1.8. irudia. Eguzkiaren erradiazioaren espektroak, atmosferatik kanpokoa eta itsas mailakoa, eta 6.000 K-ean dagoen gorputz beltzaren espektroarekin alderatuta.**

Kantitateari buruz, eguzki-konstantearen 343 $W \cdot m^{-2}$ horietatik, % 26, gutxi gorabehera, atmosferan absorbatzen da: termosferan, $N_2$-ak eta $O_2$-ak UV urrunaren atala absorbatzen dute, estratosferan $O_3$-ak UVaren ia enparau guztia absorbatzen du, eta troposferan $CO_2$-ak eta $H_2O$-ak (lurrun-forman zein tanta-forman) IRaren atal handiak absorbatzen dituzte. % 30 espaziora birbidalia da, bai hodeietan eta lurrazalean gertatzen den erreflexioaren kausaz, bai dispertsioaren kausaz[2]. Lurrazalaren

2. Molekula baten energia kimiko-fisikoak haren higidura mota desberdinetan du jatorria: mota bat, molekulatik kanpokoa, molekula batasun bat bezala kontuan hartzen duena, hots, translazionala; eta beste hiru motak, barnekoak: errotazionala, bibrazionala eta elektronikoa. Kontribuzio energetiko desberdinak kuantifikatuta daude, eta maila energetiko batetik beste maila energetiko batera pasatzeko beharrezkoak dira energiaren balio diskretuak. Bestalde, eguzkiko erradiazioa fotoi multzo bat da, energia-espektro jakin batekin, eta energia horiek ere kuantizatuta daude:

$$\varepsilon = h\nu$$

non $\nu$ (frekuentzia, $s^{-1}$), fotoiak uhin gisan duen ezaugarria baita, eta fotoiaren $h$ kuantu kopurua definitzen duena. Frekuentzia, fotoiaren ezaugarria adierazteko beste era batzuekin erlazionatzen da, hala nola uhin-luzerarekin, $\lambda$ (m), edo/eta uhin-zenbakiarekin, $\tilde{\nu}(m^{-1})$, honela erlazionatuta: $\tilde{\nu} = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu}$, non $c$, argiaren abiadura baita. Fotoi batek molekula batekin talka egiten duenean (interakzionatzen duenean), baldin haren energia, molekularen energia-egoera baten, $\varepsilon_1$, eta beste energia-egoera altuago baten, $\varepsilon_2$, arteko diferentziaren berdina bada, orduan, molekula horrek fotoia absorbatu ahal du, eta energia horrekin baliatu goi-maila energetiko batera iristeko: molekulan trantsizio energetiko bat gertatu da:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = h\nu$$

eta ingurutik fotoi bat absorbatu da. Goi-egoera energetikoa egoera ezegonkorra denean, molekula bere egoera estazionariora itzultzen da, horretarako bigarren fotoi bat egotziz, eta fotoi hori espazioaren edozein direkziotan atera daiteke. Birtualki, bi prozesuok, absortziokoa eta emisiokoa, ia simultaneoak dira, eta prozesu honetan laginak lagatzen duen erradiazioa —dispertsio-prozesua— espazioaren

gainera, beraz, % 44 heltzen da, eta horri gehitu egin behar zaio % 1 gehiago, mantu berotik kondukzioz eta konbekzioz datorrena. Argi dago ezen, tenperatura konstante manten dadin, planetak absorbatzen duen energia-kantitateak kanpora birbidaltzen duenaren berdina izan behar duela. Hiru dira energiaren birbidaltze hori gertatzea ahalbidetzen duten energia-garraioaren mekanismoak: **kondukzioa**, non energiaren transferentzia elkarren ondoko molekulen elkarrekintzaz gertatzen baita, material makroskopikoak mugimendurik pairatzen ez duelarik; **konbekzioa**, zeinak berarekin baitakar aire-masa handien mugimendua; mekanismo hau da tenperaturaren bat-bateko aldaketen eragilea. Konbekzioan, aire-masen osagai termikoaren garraioaz gain, bero sorraren kantitate itzelak garraia daitezke (baporizazioaren bero sorra, aire hezea kondentsatzen denean askatzen dena). Zehazki, gainazaleko beroaren frakzio garrantzitsu bat hodeietara kondukzioz eta konbekzioz heltzen da, eta gero espaziora egozten da energiaren garraioaren hirugarren mekanismoaren bidez: **erradiazioa**.

Beste edozein gorputz berorekin gertatzen den moduan, Lurrak energia egozten du, baina, bere tenperatura soilik 290 K ingurukoa izanik, erradiazioaren espektroa IRan dago, eta haren maximoa 15.000 nm inguruan dago. Gorago adierazi denez, $H_2O$-ak eta $CO_2$-ak IR erradiazioa absorbatzen dute eta, ondorioz, Lurrak egozten duen IR erradiazio guztiak ez du espaziora ihes egiten, baizik eta aipaturiko konposatu horiek —eta atmosferako beste partikula batzuek— absorbatzen dute, berehala direkzio guztietara berregotzia delarik, eta erdia inguru lurrazalera itzultzen da, non berrabsorbatua baita. Hau gertatuko ez bazen, lurrazalaren tenperatura –18 °C inguru zitekeen, dagoen 15 °C-ko tenperaturaren aurrean.

Tenperaturaren gehikuntza hori da, hain zuzen, berotegi-efektua, 7. kapituluan eztabaidatuko dena, gaur egun kezka eta buruhauste handiak sortzen dituena, azken hamarkadetan giza aktibitateen ondorioz gertatzen ari den $CO_2$-aren gehikuntzaren kausaz sorrarazia eta oreka termikoa hautsi dezakeena.

---

direkzio guztietara zabaltzen da. Zehatzago, fotoiaren osagai elektriko oszilatzaileak (gogoratu fotoia erradiazio elektromagnetikoa dela) molekula polarizatzen du, dipolo oszilante bat induzituz, eta horrek, elektromagnetismoaren legeei jarraituz, direkzio guztietara erradiazioa egozten du.

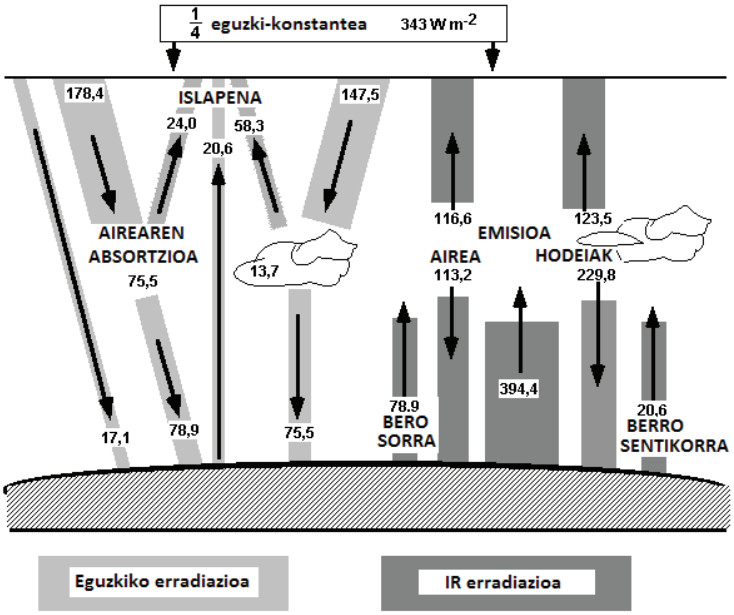
Beraz, eguzkiko erradiazioak, atmosfera zeharkatzen duenak, atmosferaren osagaiekin erreakzionatzen du absortzioko eta dispertsioko prozesuetan, eta, ondorioz, haren espektroa aldatuta geratzen da lurrazalera iristerakoan. 3. kapituluan aipatuko dira espektro horrek pairatzen dituen aldaketak hainbat aldagai kontsideratzen direnean, hala nola latitudea, altitudea, egunaren ordua eta urtaroa... zeren uhin-luzera jakineko fotoi-fluxuak determinatuko baititu prozesu atmosferiko askoren abiadurak: absortzioa maila elektronikoek egiten dutenean, lortzen diren maila elektroniko eszitatuak abiapuntuak dira hainbat prozesu fotofisiko edo/eta fotokimikotarako, giltza direnak atmosferako kimika n, eta zeintzuen azterketa monografia honen helburu nagusietako bat baita. Energia gutxiagoko erradiazioen absortzio- eta dispertsio-prozesuak —maila bibrazionalei eragiten dietenak— planetaren bortxatze erradiatiboaren giltza dira, gero 7. kapituluan ikusiko denez. Dispertsio-prozesuak dira, halaber, atmosfera kutsatuetan gertatzen den ikusgaitasunaren galeraren erantzuleak, eta, halaber, gure «Planeta Urdin»aren zeruko kolore azularena.

Atmosferaren eta lurrazalaren balantze energetikoetara itzuliz, eta zehatzagoak izateko, atmosferara iristen diren eguzki-konstantearen 343 W-etatik, kanpo-espaziora hauek itzultzen dira: 58,3 W, hodeietan islatuz; 24 W, aire-molekuletan islatuz; 20,6 W, lurrazalean islatuz; eta 240,1 W, atmosferak emitituriko IRa. Atmosferak 89,2 W absorbatzen ditu, eta lurrazalera 17,2 W zuzenean heltzen dira, eta 154,4 W zeharka, hodeien bidez eta airearen bidez. Lurrazalaren eta atmosferaren balantze energetikoa 1.2. taulan zehazten da, eta 1.9. irudian grafikoki bistaratu daiteke.

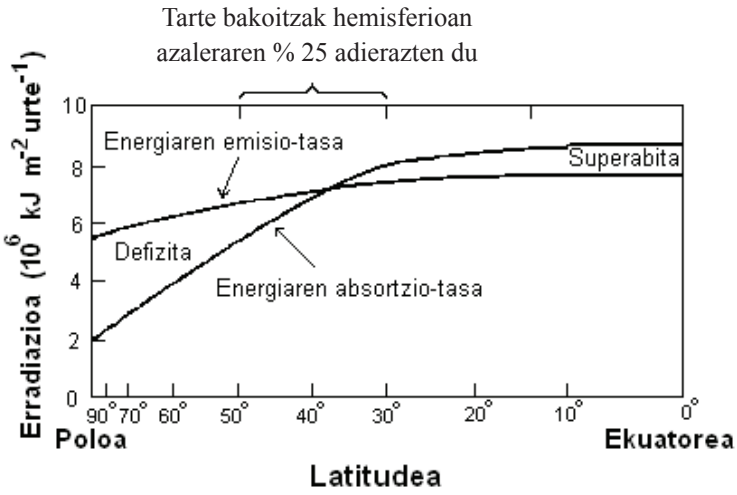
Zer esanik ez dago aurreko balantzeak batez bestekoak direla, zeren eskualde tropikalek energia gehiago irabazten baitute galtzen dutena baino, eskualde polarren kontrara, 1.10. irudian erakusten den moduan, non latitude desberdinetan Lurrera iristen den eta Lurretik irteten den erradiazioen arteko urteko balantzea ematen baita. Irudian latitudearen eskala era desberdinean bereizi egin da, horrela, irudiko distantzia berdinak lurrazalaren azalera berdinekin bat datoz.

**1.2. taula. Lurraren gainazalaren eta atmosferaren balantze energetikoak.**

| **Lurraren balantze energetikoa** | | | |
|---|---|---|---|
| **Irabazien prozesuak** | Energia, W $m^{-2}$ | **Galeren prozesuak** | Energia, W $m^{-2}$ |
| Eguzkitiko transmisio zuzena | 17,1 | Islatze zuzena espaziora | –20,6 |
| Eguzkitiko transmisioa, hodeiak | 75,5 | Bero sorra | –78,9 |
| Eguzkitiko transmisioa, airea | 78,9 | Bero sentikorra | –20,6 |
| IR erradiazioa, hodeiak | 229,8 | IR erradiazioaren emisioa | –394,4 |
| IR erradiazioa, airea | 113,2 | | |
| **Harturiko totala** | 514,5 | **Emitituriko totala** | –514,5 |
| **Atmosferaren balantze energetikoa** | | | |
| **Irabazien prozesuak** | Energia, W $m^{-2}$ | **Galeren prozesuak** | Energia, W $m^{-2}$ |
| Eguzkitiko erradiazioa, aireak absorbatua | 75,5 | IR emisioa, airetik Lurrera | –113,2 |
| Eguzkitiko erradiazioa, hodeiek absorbatua | 13,7 | IR emisioa hodeietatik Lurrera | –229,8 |
| Lurretiko IR erradiazioa | 394,4 | IR emisioa, airetik espaziora | –116,6 |
| Lurretiko bero sorra | 78,9 | IR emisioa, hodeietatik espaziora | –123,5 |
| Lurretiko bero sentikorra | 20,6 | | |
| **Harturiko totala** | 583,1 | **Emitituriko totala** | –583,1 |




**1.9. irudia. Lurraren gainazalaren eta atmosferaren balantze energetikoak.**




**1.10. irudia. Lurrazalak emititzen eta absorbatzen duen erradiazioaren aldakuntza latitudearekiko.**

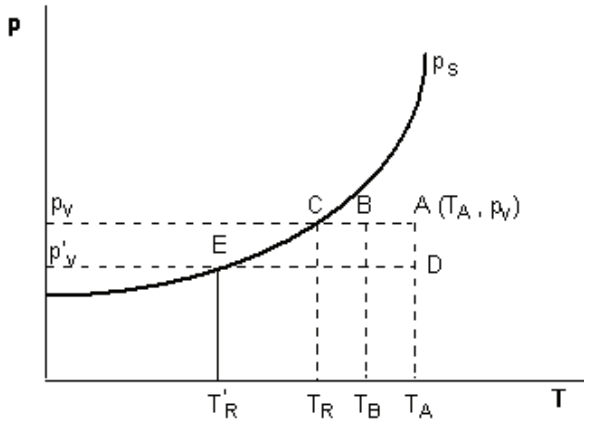
## *1.8. AIREAREN MUGIMENDUAK*

Aurreko atalean jadanik adierazi da nola lurrazalak absorbaturiko energiaren atal bat atmosferara konbekzioz berregotzia izaten den; hala ere, ez da aztertu prozesu horrek inplikatzen dituen aire-masen mugimendua, ezta nola konbekzioz askaturiko energiaren atal handia uraren kondentsazioaren bero sorraren ondorioa den. Gainera, ura da, atmosferaren osagaien artean, era eraginkorrenetarikoan IR erradiazioa absorbatzen eta berregozten duena, eta propietate horrek urak atmosferaren osagai gisan duen garrantzia areagotu egiten du. Horregatik, aire-masen mugimenduen azterketa eta beraiek eragiten dituzten indar fisikoen azterketa —meteorologiaren azken xedea— egiten hasi orduko, kontzeptu multzo bat aurkeztuko da, eguneroko bizimoduan ohikoak direnak, eta atmosferan uraren presentziarekin erlazionatuta daudenak.

## *1.9. ATMOSFERAREN HEZETASUNA*

Bere garaian aipatu zen bezala, troposferan dagoen $H_2O(g)$-aren kantitatea aldakorra da, eta airearen hezetasun-gradu moduan ezagutu ohi denaren menpekoa da. Hizkera arrunta alboan utzita, airearen hezetasun absolutua honela definitzen da: $H_2O(g)$-aren kantitatea airearen bolumen-unitateko, eta, jeneralean, $g \cdot m^{-3}$-tan adierazten da. Hezetasun absolutua tenperaturaren menpe dagoenez, atmosferako puntu batzuetatik besteetara asko aldatzen da, eta meteorologian ez da magnitude baliagarri. Askoz esanguratsuagoa da hezetasun erlatiboa, honela definitzen dena: hezetasun absolutua zati egongo litzatekeen hezetasuna, baldin airea, tenperatura horretan, ur-lurrunez saturatuta egongo balitz; edo/eta, gauza bera dena: gas-nahastea den airean, $H_2O(g)$-ak duen presio partziala, $p_v$, zati tenperatura horretako uraren saturazio-presioa, $p_s$; zeren eta, baldin $H_2O(g)$-a gas idealtzat hartzen bada, masak presioen proportzionalak baitira. Beraz, hezetasun erlatiboa, $H_r$, %-tan adierazita, honela dator definituta:

$$H_r = \frac{p_v}{p_s} \times 100 \qquad (1.16)$$




**1.11. irudia. Bapore-presio vs tenperatura diagrama, ihintz-puntua argituz.**

Hezetasun erlatiboaren menpean daude ur-lurrunak eragindako efektu meteorologiko eta biologiko gehienak. Horrela, $H_r$ = 100 bada, balio horrek saturazioa inplikatzen du, ur-prezipitazioak inplikatzen ditu: ihintza, euria, lainoa. Hezetasun absolutuaren balio konstante batek, hots, $p_v$-ren balio konstante batek, eta, aldi berean, presio atmosferikoaren balio konstante batek, hezetasun erlatiboaren tenperaturarekiko gutxipena ekarri ohi du, zeren $p_s$ $T$-rekin gehitu egiten baita. Hori da arrazoia aireak heze iruditzeko goizetan, eta sikuago eguerdietan, nahiz eta ez aldatu hezetasun absolutua.

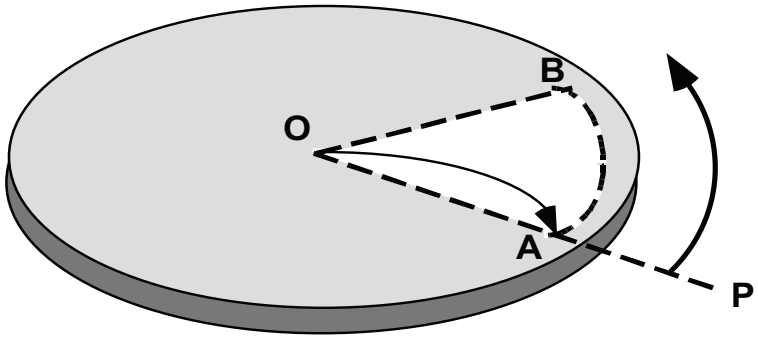
Baldin ur-lurrunez ez-saturatutako airea presio konstantez hozten bada, hasiera batean ez dira aldatuko ez ur-lurrunak airean duen presio partziala ez eta ur-lurrunaren saturazio-presioa ere, bien arteko proportzioa aldatu gabe iraunez ($T_A$-tik $T_B$-rainoko urratsa, 1.9. irudian). Baina tenperatura gutxitu egiten bada balio bateraino, non $p_v$-a, $p_s$-aren berdina bilakatzen den (irudiko C puntua), nahastea ur-lurrunez saturatuta geratuko da, eta ondorengo hozketak kondentsazioa ekarriko du. Ur-lurruna kondentsatzen deneko tenperatura, $T_R$, **ihintz-puntu** deitzen da baldin eta airearen hozketa egin bada presioa eta hezetasun-gradua aldatu gabe. Baldin airea oso siku badago, —irudiko D puntua ($p_v$' << $p_v$)—, ihintz-puntua aurreko ihintz-puntuaren aldean zeharo desberdina da (E puntua, $T_R$' << $T_R$).

## *1.10. HAIZEAK. ZIRKULAZIO OROKORRA*

Troposferaren ezaugarrietariko bat zera da, aire-masa desberdinez osatuta dagoela, horizontalki homogeneoak, eta tenperatura eta konposizio (hezetasun) uniformekoak direnak; desberdintasun horren arrazoia zera da, lurrazaleko gainazal desberdinen izaera, zeren aire-masa horiek beraien gainean eratu baitira. Horrela, aire-masa polarrak —kontinentalak edo itsasokoak—, aire-masa tropikalak —kontinentalak

edo itsasokoak—, etab., agertzen dira, presio, tenperatura eta konposizio desberdinekin, fronte deritzenekin bereiziak. Lurrak hartutako eguzki-energia birbanatu egiten da bolumen handiko aire-masa horien mugimenduagatik. Aire-mugimendu horizontalek **haize** izena hartzen dute, eta bertikalek, **aire-korronte** izena. Arau berberak gobernatzen ditu mugimendu bitzuok, eta araua hau da: airea presio altuko eskualdeetatik presio baxuko eskualdeetara mugitzen dela.

Hala ere, egunkarietako edo telebistako mapa meteorologikoak halako arreta batez behatu dituena konturatuko zen nola haizeek zirkulatu egiten duten isobara-lerroei jarraituz, eta ez dute perpendikularki egiten, nahiz eta azken hori izango litzatekeen norabide egokia presio altuko lerro batetik presio baxuko beste lerro batera joateko. Zergatik gertatzen da jokabide hori, itxura batean anomaloa dena? Haizea, airearen mugimendu erlatiboa da, lurraren gainazalarekiko; eta gainazalak lurraren ardatzarekiko biratu egiten du mugimendu uniforme batean. Biraketak airearen mugimendu erlatiboaren gainean ondoko eran eragiten du: demagun disko bat, abiadura angeluar konstantean biratzen duena, eta erlojuaren orratzen kontrako noranzkoan, 1.12. irudian eskematikoki adierazi nahi den moduan. Demagun haren biraketa-zentrotik, O, proiektil bat




**1.12. irudia. Coriolis-en indarrak kausatutako desbideratze itxurazkoa.**

jaurtitzen dela, A puntuaren gainean kokatutako itu batera apuntatuz; desarra-unean, itua lerro batean kokatuta dago, O zentroa eta P puntua —diskoaren kanpoaldean dagoena— lotzen dituena. Proiektila bere ibilbidea egiten duen artean, itua desplazatu egingo da A-tik B-ra. Diskoaren gainean, O eta A artean eta P aurrean kokatuta dagoen behatzaile bati, diskoaren mugimenduarekin mugitzen denez, iruditu zaio ezen proiektila bere eskuinera desbideratu dela, A-n erori delako eta ez B-n, berak espero zuen moduan. Aitzitik, diskotik kanpo dagoen beste behatzaile batentzat, proiektila O-tik A-ra mugituko zen, espero zuen moduan. Bada, efektu hau lurraren gainazalean ere ikusten da, haren higidura angeluar uniformearen kausaz: mugitzen diren aire-partikulek eskuineranzko itxurazko desbideratze bat pairatzen dute Ipar

hemisferioko lurrazaleko behatzaileentzat. Aldiz, iparraldera begira dauden Hego hemisferioko so-egileek beren ezkerreranzko desbideratze bat ikusiko dute.

Aipatutako desbideratzearen kuantifikazioa berehalakoa da; nahikoa da kontuan izatea Newton-en bigarren legea. Lege hori aplikatzen bazaio fluido-elementu bati, $\rho$ dentsitatea duena eta $\nabla \boldsymbol{p}$ presio-gradiente baten presentzian $\boldsymbol{V}$ abiadurarekin mugitzen ari dena $\boldsymbol{g'}$ eremu grabitatorio batean eta lurrazalaren gainazalarekiko $\boldsymbol{F}$ marruskadura-indarra pairatzen duena, zera lortzen da:

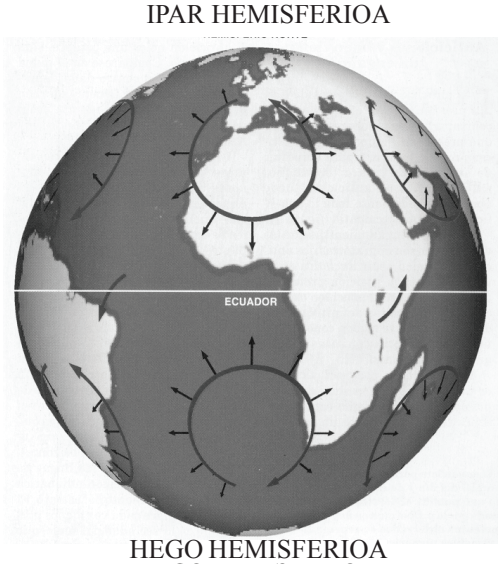
$$\frac{dV}{dt} = g' - \frac{1}{\rho}\nabla p + F \qquad (1.17)$$

Adierazpen hori aplika dakioke sistema absolutu bati zein erreferentzia-sistema batekiko erlatiboa den sistema bati. Gure kasuan, interesatuta gaude lurraren gainazala definitzeko finkatuta dauden ardatz batekiko mugimenduan, lurrazala $\Omega$ abiadura angeluarrarekin biratzen egonik. Horretarako, koordenatu-ardatz «kuasi» kartesiarra definitzen da, non *x* ardatza ekialderantz zuzenduta dagoen (longitudea); *y* ardatza, iparralderantz (latitudea); eta *z* ardatza, gorantz (altitudea). Kontuan hartzen bada distantzia horizontalak askoz handiagoak direla distantzia bertikalak baino (milaka kilometro *vs* 10 km inguru), mugimendu bertikalaren kontribuzioa baztertu egin daiteke, eta goiko ekuazioa, higidura ia-horizontalaren kasuan, sinplifikatu egiten da, eta honela geratzen da:

$$\frac{dV}{dt} = fV \wedge k - \frac{1}{\rho}\nabla p + F \qquad (1.18)$$

non *f* $V$, itxurazko indar bat baita, Coriolis-en indarra, eta *f*, Coriolis-en parametroa baita; eta haren balioa: $f = 2\ \Omega \sin\phi$ ($\phi$ : latitudea); eta $\frac{dV}{dt} = \mathbf{i}\ \frac{du}{dt} + \mathbf{j}\ \frac{dv}{dt}$ adierazpenean, soilik hartu dira kontuan $\boldsymbol{V}$-aren *u* eta *v* osagaiak, *x* eta *y* noranzkoetan, hurrenez hurren; **i** eta **j**, *x* eta *y* ardatzei dagozkien bektore unitarioak dira. Eskala handiko mugimenduetan, muga-geruzaren gainetikoak, lurrazalarekiko marruskadura-indarrak praktikan desagertu egiten dira, eta higidura erresultanteak **geostrofiko** izena hartzen du. Era horretako mugimendu atmosferikoetan kuasi-oreka bat erdiesten da ondoko bi indarren artean: presioaren gradientearen kausazkoa alde batetik, eta kontrako Coriolis-en kausazkoa, bestetik; emaitza zera da, higidura uniforme bat, non haizeak lerro isobaroekiko paraleloki mugitzen diren, Ipar hemisferioan presio altuko zentroen inguruan erlojuen orratzen noranzkoan (antizikloiak) eta kontrako noranzkoan presio baxuko zentroen inguruan (depresioak edo zikloiak). Beste berba batzuetan esanda: Ipar hemisferioan, Coriolis-en desbideratzeak higikariaren noranzkoa eskuinera desbideratzen du; eta hegokoan,

ezkerrera. Jadanik esan den moduan, Coriolis-en indarra latitudearen funtzioa da, zehatzago esanda, Coriolis-en parametroarena, $f = 2\ \Omega\ \sin\phi$ ($\phi$ = latitudea), eta horregatik ekuatorean anulatu egiten da eta maximoa da poloen hurbilean. 1.13. irudian ematen da Coriolis-en indarraren efektua globoaren bi hemisferioetan; irudiko gezi kurboek adierazten dituzte haizeen noranzkoak; eta gezi motxek Coriolis-en indar desbideratzaileak.




**1.13. irudia. Coriolis-en indarrek haizeen gainean eragiten duten akzioen eskema, bi hemisferioetan (Puigcerver, 1998), egokitua.**

1.10. irudian behatu zen nola atmosferak erradiazio-soberakin bat jasotzen duen ekuatoreko eskualdeetan, eta defizit bat poloetako eskualdeetan; horrek energia-transferentzia bat eragiten du latitude baxuetatik latitude altuetara: zirkulazio atmosferikoa sortzen da. Energia-transferentzia horrek eragiten dituen mugimendu atmosferikoek, Coriolis-en indarrek modulatuta, atmosferaren eskala handiko mugimendua sortzen dute, haizeen erregimen bat, Zirkulazio Orokorreko Sistema izena hartzen duena. Egoera estazionario horren determinazioak inplikatzen du biratzen ari den, eta ekuatorean berotzen den eta poloetan hozten den, planetaren atmosferaren higiduraren ekuazioak ebaztea. Ebazpen numerikoa egiteko hainbat suposizio egitea exijitzen du:

a. Fluxuak simetria axiala du, hau da: latitudearekin ez da aldatzen.

b. Dentsitatearen aldaketarekin lotutako efektuak arbuiagarriak kontsidera daitezke.

c. Atmosferaren beroketa latitudearen eta altitudearen (*z* ardatza) funtzio da, beroaren fluxuarentzat, *Q*, ondoko funtzionalitateak suposatuz:

$$Q = Q_0 \cos y \frac{\pi}{L} \sin z \frac{\pi}{D}$$

non *L* eta *D*, kontsideratzen den «kutxa atmosferiko»aren dimentsioak diren (*L* oinarria duen errektangelua eta *D* altuera, tropopausaren altuera): mugalde-baldintzak finkatzen dituzte.

d. Coriolis-en konstantea inbariante dela suposatzen da.

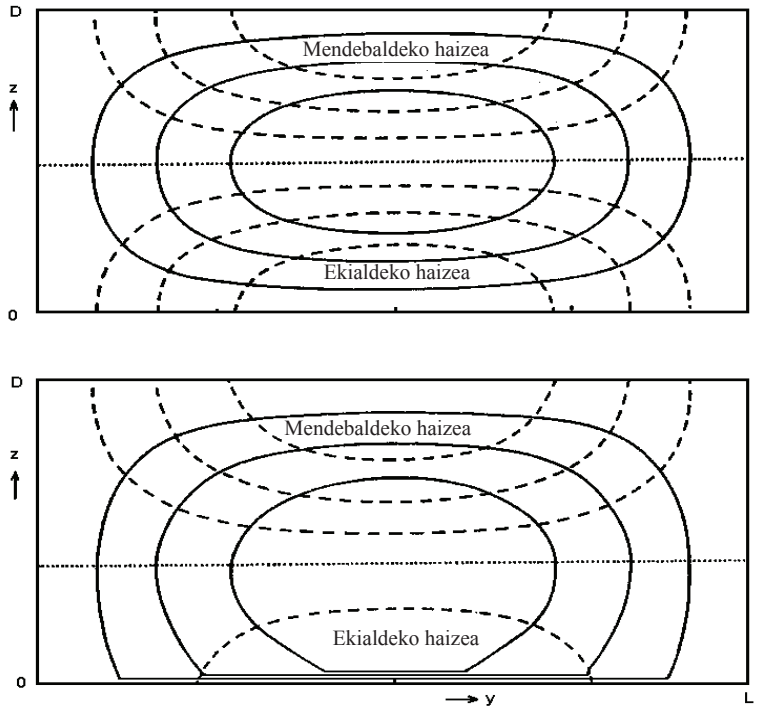
Mugimenduaren ekuazioaren ebazpenak, kasu honetan, honetara eramaten du:

$$\Psi = \Psi_0 \sin y \frac{\pi}{L} \sin z \frac{\pi}{D} \qquad (1.19)$$

non mugalde-baldintzak hauek izan diren: $\Psi = 0$, $z = 0$ denean eta $z = D$ denean; eta berton ikusten da nola fluxua latitude, altuera eta ondoko konstantearen menpe dagoen:

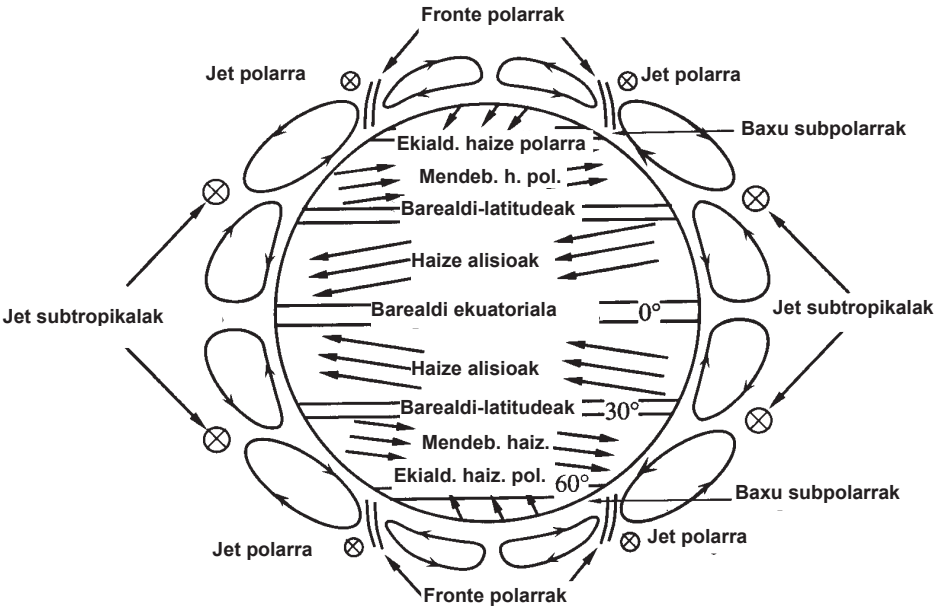
$$\Psi_0 = \frac{(\pi / L) Q_0}{B\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \frac{\alpha(\pi/D)^2}{rg}(f^2 + r^2)} \qquad (1.20)$$

non $\alpha$ eta *r*, prozesu erradiatiboen eta marruskaduraren denbora-konstanteen inbertsoak diren, hurrenez hurren; *B*, egonkortasun bertikalaren parametroa ($B \equiv \frac{\partial \ln \Theta}{\partial z}$, non $\Theta$, tenperatura potentziala izanik); eta *g*, konstante grabitatorioa. 1.14. irudian ematen dira (1.19)-ren emaitzak. Lortutako zirkulazioa, Hadley zirkulazioa da, non ekuatoreko aire beroa goratuz doan, eta urrun xamar erortzen den, poloetara iritsi gabe, lehenago hozten baita. Irudiaren goialdeko Hadley zirkulazio simetrikoak bere simetria galtzen du gainazalarekiko marruskadura-indarrak kontuan hartzen direnean, irudiaren behealdean ikusten denez. Ikusten denez, ekialdeko haizeak gainazalaren hurbiltasunean metatzen dira: alisioak dira, marinelek aspalditik profitatuak. Aitzitik, gaur eguneko abioien hegaldi-altueretan, mendebaldeko haizeen kausaz, ekialdetik mendebaldera doazen hegaldi atlantikoek denbora luzeagoa behar dute itzultzeko hegaldiek baino. Hemisferio bakoitzak bere Hadley zelula du, eta ekuatoretik hurbil konbergitzen dute, **Konbergentzia Intertropikalaren Zona** delakoan; zona hori eguzkiarekin transladatzen da: iparraldeko udan, ekuatorearen iparraldean dago, eta hegoaldeko udan, ekuatorearen hegoaldean dago. Urteko batezbestekoan, hegoaldeko latitudean dago, gradu gutxi batzuetara. Zona mehar hori bereizten da goranzko mugimendu bortitzagatik eta oso euri intsentsuengatik.




**1.14. irudia. Hadley zirkulazioa (lerro jarraituak): goiko aldean, muga-geruzarekin marruskadurarik gabe; beheko aldean, marruskadurarekin. Lerro disjarraituak, abiaduraren *x* osagaiak dira (Houghton, 1999), egokitua.**

Marruskadura ez da Zirkulazio Orokorreko Sistemak duen asimetriaren edo ezegonkortasunaren arrazoi bakarra. Ondorio horiek sortzen dituzten kausetan sartu gabe, adierazi egin daiteke, bai, Zirkulazio Orokorreko Sistema dezente konplexuagoa dela 1.14. irudiko Hadley-rena baino eta aurreko paragrafoan emandako oharrak baino. Zehatzago, 1.15. irudian ematen da zirkulazio-sistema errealaren eskema laburtu samar bat. Jadanik aipatu denez, Coriolis-en indarra minimoa da ekuatorean, eta ondorioz, barealdi-eskualde bat agertzen da. Gainera, ekuatorea da bero-fluxua maximoa den eskualdea: fluxuaren eragina maximoa da ekuatorearen hurbiltasuneko eskualdean (30° N eta 30° S artean), non haize alisioak nagusi diren. Atmosferako goi-geruzetako iparralderantz doan haizearen hozteak ekartzen du 30° inguruetan behera egitea. Tarteko eskualdeetan, 30° eta 60° artean, eskualde epelak, nabaritzen dira bai aire ekuatorialaren eragina bai aire polarraren eragina; azken hori da nagusi eskualde hotzetan, 1.15. irudian erakusten diren haize-sistemekin.




**1.15. irudia. Atmosferaren zirkulazio orokorraren eskema (Seinfeld eta Pandis, 1998), egokitua.**

Klima prozesu dinamikoa da, tenperaturaren, haizeen eta euri-erregimenen aldaketa jarraituekin, eta horrela ez dago zertan esanik ezen, 1.15. irudiak ematen duen haizeen erregimena, batez besteko erregimen bat dela. Are gehiago, lurraldearen ezaugarri geografikoek eragin handia dute eskualde bateko haizeen erregimenaren gainean, batzuetan leku edo toki batean, beste batzuetan eskualde oso batean, eta besteetan hainbat herrialdetan zehar. Ekuatoretik hurbil euriak oso intentsuak dira, zeren eta hezetasun handiko aire beroak geruza altuetara goratzen baita, eta bertan hoztu, eta ondorioz, kondentsatu. 30°-an jaisten den aireak aurretik zuen hezetasuna galdu egin du, aire lehorra da, uraren baporizazioa prezipitazioak baino handiagoa da, eta horrek eragiten du, ez soilik klimaren gainean, baizik eta beste aspektu batzuetan ere, hala nola ozeanoen salinitatearen gainean.

### *1.11. HAIZE-KORRONTEAK: ATMOSFERAREN TERMODINAMIKA*

Masa bat atmosferaren baitan goratzen denean, presio gutxiagoko kotetara iristen da, eta hedatu egiten da inguruko atmosferaren presioarekin berdindu arte. Hedapen hori, inguruekin energia-transferentziarik ez badago —hots, hedapena adiabatikoa bada—, barne-energiaren kontura gertatzen da, eta ondorioz airea hoztu egiten da eta hodeien eraketa faboratu. Igotzen doan aire sikuaren masa batek hedapen adiabatikoz jasaten duen tenperatura-beherapena determina daiteke **aire sikuaren gradiente adiabatiko** izena duen magnitudea erabilita, honela definitzen dena: tenperaturaren aldaketa altuera-unitateko:

$$\gamma' \equiv -\frac{\mathrm{d}\,T}{\mathrm{d}\,z} \tag{1.21}$$

Suposatuz aire sikuak gas ideal moduan jarduten duela, prozesu adiabatiko baten ekuazio kalorimetrikoa honela geratuko da:

$$\mathrm{d}Q = c_\mathrm{p}\mathrm{d}T \; - v \; \mathrm{d}p = 0 \tag{1.22}$$

eta presioaren aldaketa, d$z$ altueraren aldaketaren kausaz:

$$\mathrm{d}\; p = -\rho' \; g \; \mathrm{d}\, z \tag{1.22}$$

Suposatuz gora doan airearen dentsitatea, ρ, eta kanpo-airearen dentsitatea, ρ ’, berdinak direla, zera lortzen da:

$$\gamma' = \gamma = -\frac{\mathrm{d}\,T}{\mathrm{d}\,z} = \frac{g}{c_\mathrm{p}} \tag{1.24}$$

non $g$, grabitazio-konstantea baita; $c_\mathrm{p}$, aire sikuaren bero-kapazitatea. γ-ren balioa, γ ’-ren balioren berdina da ρ = ρ’ denean. (1.24)-an ikusten denez, γ ez dago airearen egoeraren menpe, eta kontuan hartuta $g$ = 9,8 m s$^{-2}$ dela eta $c_\mathrm{p} \approx$ 1000 J °C$^{-1}$ kg$^{-1}$ direla, aire sikuaren gradiente adiabatikoarentzat ondoko balio hau ateratzen da:

$$\gamma = \frac{g}{c_\mathrm{p}} \approx \frac{1\,^\mathrm{o}\mathrm{C}}{102\;\mathrm{m}} \tag{1.25}$$

edo, beste era batera esanda: ehun metro gora bakoitzeko, aire sikua 1 °C hozten da.

Goiko dedukzio hori egin da suposatuz gorantz doan airearen presioa eta kanpoko airearen presioa berdinak direla, edo/eta, gauza bera dena: suposatuz tenperaturak berdinak direla: $T = T'$. Tenperaturak desberdinak direnean, ekuazio kalorimetrikoak beste forma hau hartzen du:

$$-c_p dT = g\frac{v}{v'}dz = g\frac{T}{T'}dz$$

eta gradiente adiabatikoaren adierazpidea honela geratzen da —eta ez (1.24)—:

$$\gamma' = \gamma\frac{T}{T'} = \frac{g}{c_p}\frac{T}{T'} \qquad (1.26)$$

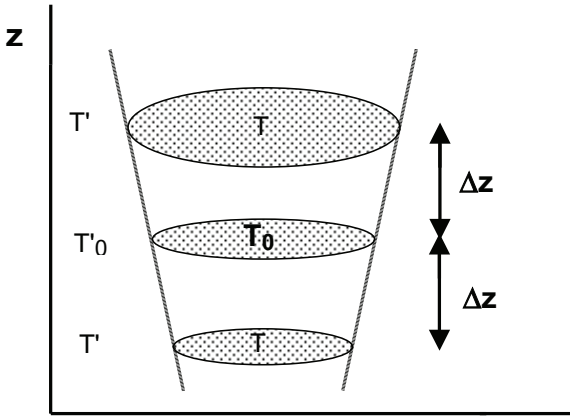
Edozelan ere, nahiz eta hasiera batean $T = T'$ izan, bi tenperaturok ez dute zergatik era berean aldatu behar altuerarekiko, eta horrela, airea gorantz doan guztietan, haren tenperatura desberdinduz joango da kanpoko airearen tenperaturarekiko. Inguruko tenperatura altuerarekin gutxituz doa tenperaturaren **gradiente bertikal** baten arabera, honela definituta:

$$\alpha \equiv -\frac{\partial T'}{\partial z} \qquad (1.27)$$

$\alpha$-ren $\gamma$-rekiko balio erlatiboaren arabera, kanpo-airearen eta igotzen doan airearen tenperaturak elkarrengandik gero eta gehiago edo/eta gutxiago desberdinduz joango dira, orain ikusiko den moduan. Demagun hasiera batean oreka termikoa dagoela, hau da, igotzen hasten den aire-masa baten tenperatura, $T_0$, kanpo-tenperaturaren, $T_0'$, berdina dela, 1.16. irudian argitzen den moduan. d$z$ altueran kokaturiko goranzko masaren tenperaturaren balioa ondoko hau izango da, $T = T_0 - \gamma\, dz$ eta kanpoko airearen tenperatura beste hau izango da: $T' = T_0 - \alpha\, dz$, horrela, tenperaturen artean diferentzia bat agertzen da:

$$T' - T = (\gamma - \alpha)\, dz \qquad (1.28)$$

Adierazpen horrek ondorio garrantzitsuak dakartza atmosferaren egonkortasunaren baldintzetan.




**1.16. irudia. Aire-tanta baten tenperatura *vs* altitude-diagrama, egonkortasun eta ezegonkortasun bertikalak adierazteko.**

## *1.12. EGONKORTASUN ETA EZEGONKORTASUN BERTIKALAK*

Atmosfera bat egonkorra dela esaten da baldin atmosfera horren ezaugarriek ez badute faboratzen korronte bertikalen garapena. Egonkortasun-irizpidea ondoko hauen erkaketaz ondorioztatzen da: alde batetik, airearen gradiente adiabatikoa, $\gamma$, eta bestetik, gradiente bertikala, $\alpha$. Baldin $\alpha < \gamma$ bada, orduan $T' - T$ kenketak izango du d$z$-ren zeinu berdina (1.24). Baldin mugitzen den masa gorantz badoa, d$z > 0$ eta $T' > T$ izango dira, eta, beraz, masa hori beste masa beroago batez inguratuta egongo da, hots, masa arinago batez inguratuta, eta beherantz joatera joko du. Kontrara, mugimendua beheranzkoa bada, d$z < 0$ eta $T' < T$ izango dira, eta mugitzen den masa beste masa hotzago batez egongo da inguratuta, bera baino dentsoagoa dena, eta gorantz joateko joera izango du. Aireak, beraz, bere abiapuntuko mailara itzultzeko joera du $\alpha < \gamma$ denean, eta, baldintza horietan, atmosferaren estratifikazioa egonkorra da.

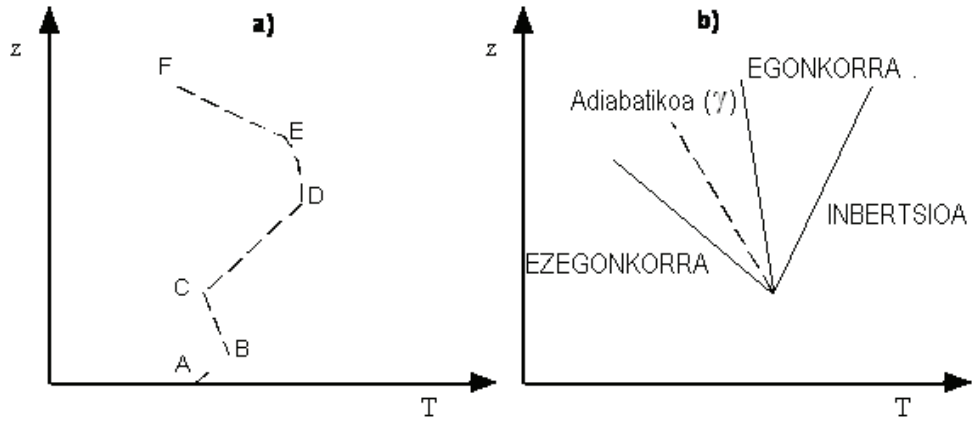
Bestalde, $\alpha > \gamma$ bada, $T' - T$ kenketaren zeinua d$z$-ren zeinuaren kontrakoa da. Baldin airea gorantz badoa, beste aire hotzago eta dentsoago batez dago inguratuta, eta ondorioz, gorantz joaten jarraituko du abiadura hazkor batekin, eta korronte bertikal bortitzak garatuko dira. d$z < 0$ denean (behera doanean), beheranzko masa aire arinago batez egongo da inguratuta, $T' < T$, eta beraz, beheratzen jarraitzeko joera izango du. Kasu honetan esaten da estratifikazioa ezegonkorra dela: aireak, edozein mailatan, bertotik alde egiteko joera du.

Baldin $\alpha = \gamma$ bada, estratigrafia indiferentea da. Beraz, atmosferaren estratifikazioaren egonkortasuna $\alpha$-ren menpean dago, eta azterketa meteorologikoetan garrantzitsua da tenperaturaren distribuzio bertikalaren determinazioa. Zundaketen emaitzak grafikoki eman ohi dira: $z - T$, $z - p$ edo $T - p$. Lortzen diren kurbak, egoera-kurbak (edo ekuazio-kurbak) deitzen dira. Orokorki, $\alpha$-ren balioaren

ordena $\approx \frac{0{,}6\ ^{\circ}\mathrm{C}}{100\ \mathrm{m}}$ izaten da, baina balio oso desberdinak beha daitezke, $\alpha$-ren balio negatiboetatik $\gamma$ baino balio handiagoetaraino, 1.17 irudiaren (*a*) atalean ikus daitekeen moduan, non adierazten baita egoera-kurba bat hainbat aldaketarekin, bai $\alpha$-ren balioan zein zeinuan.

Estratifikazioa ezegonkorra denean, hura desegiteko nahikoa da aldaketa bertikal txiki bat; are gehiago, atmosferan beti daude mugimendu bertikalak, gutxienez haize horizontalen turbulentziek sortutakoak, eta ondorioz, gradiente superadiabatikoek, $\alpha > \gamma$ —sarritasun gutxikoak—, oso bizkor desagertzeko joera dute.

$\gamma$-ren balioetatik eta $\alpha$-ren ohiko balioetatik, zera ondorioztatzen da: $\alpha < \gamma$ dela, eta ondorioz, aire-masek horizontalki mugitzeko joera dute. Egonkortasun aparteko kasu bat ikusten da $\alpha$-ren eta $\gamma$-ren balioak oso desberdinak direnean, konkretuki, $\alpha$ negatiboa denean. $\alpha < 0$ duten geruzek mugimendu bertikalen kontrako erresistentzia handia jartzen dute: **tenperaturaren inbertsioa** duten geruzak dira, eta garrantzitsuak dira, batzuetan, kontaminatzaileen bilakaeran. Aipatutako portaerak (1.17) irudiaren (*b*) atalean argitzen dira, non lerro etenak erakusten baitu gasaren portaera adiabatikoa eta lerro jarraituek ezegonkortasun- eta egonkortasun-zonak bereizten dituzten $\alpha$-ren balioak, baita muturreko kasua ere, inbertsioa, geroago sakonduko dena.




**1.17. irudia. Egoera-ekuazioa, gradiente bertikalaren oso balio desberdinekin.**

Goiko deribazio berbera aplika dakioke aire hezeko masa bati. Adiabatikoki igotzen den airea hezea bada, eta kondentsazioa gertatzen bada, ekuazio kalorimetrikoa (1.22) izan beharrean, (1.29) izango da:

$$\mathrm{d}Q = c_{\mathrm{p}}\,\mathrm{d}T - v\,\mathrm{d}p + \Delta h_{\mathrm{l}}\,\mathrm{d}m = 0 \qquad (1.29)$$

non d$m$, kondentsaturiko baporearen masa baita, eta $\Delta h_l$, likidotzearen bero sorra (l = likidotzea, $\Delta h_l = -\Delta h_v$, baporizazioaren bero sorra). Gorago egin den moduan arituz, **aire hezearen gradiente adiabatikoa**, $\gamma_h$, ez da (1.26) izango, baizik eta (1.30):

$$\gamma_h = \frac{T}{T'}\frac{g}{c_p} + \frac{\Delta h_l}{c_p}\left(\frac{dm}{dz}\right) \qquad (1.30)$$

Bi ekuaziook, (1.26) eta (1.30), bat datoz d$m$ = 0 denean, hots, kondentsaziorik ez dagoenean. Kontuan hartuta ondoko erlazio hauek betetzen direla:

$$\Delta h_l < 0 \quad \text{eta} \quad \frac{dm}{dz} > 0 \qquad \Rightarrow \qquad g_h < g$$

zera ondorioztatzen da, aire hezearen gradiente adiabatikoa beti aire sikuarena baino txikiagoa dela. Hau zentzuzkoa da zeren, kondentsazioa gertatzen baldin bada, beroa askatzen baita, hedapenez gertatzen den bero-galera konpentsatuz. Oso atmosfera heze bat, beraz, egonkor gutxiago da atmosfera siku bat baino: haren gradiente adiabatikoa gradiente bertikalaren hurbilago dago.

Baldintza atmosferiko egonkorrek ($\alpha < \gamma$) lodiera gutxiko hodeien formazioa faboratzen dute (estratu motakoak), hainbat egunetan iraun dezaketenak, euria gertagaitz izanik, baina ez behe-lainoa. Baldin $\alpha > \gamma$ bada, hodeien formazioa faboratzen da. Horrela, behe-geruzetako ezegonkortasunak, gainazalaren beroketaz sortutakoak, konbekzio-korronteak eragiten ditu, kumuluen formazioarekin, eta haien geroagoko bilakaera atmosferaren goi-geruzen baldintzen menpean dago. Hodeiaren gaineko aire saturatuaren gradiente adiabatikoak egonkortasun-baldintzak betetzen dituenean, hodeiaren garapenak ez du jarraitzen, altokumulu erako hodeia eratuko da, horizontalki dispertsatuko dena, zerua estaliz. Baldin $\alpha$ egonkortasunetik arinki aldentzen bada, hodeiak garapen bertikal nabaria hartuko du: udako hodeiak, euri-jasa lokalekin. Baldin $\gamma$-k ezegonkortasun-baldintzak betetzen baditu, aireak gora egiten segituko du, garapen bertikal handiko hodeien eraketarekin, kumuloninboak. Hodeian zehar dagoen tenperatura-diferentzia handiak ur-lurrunaren kondentsazio bortitza eragiten du, euri handiekin, fenomeno elektrikoekin batera.

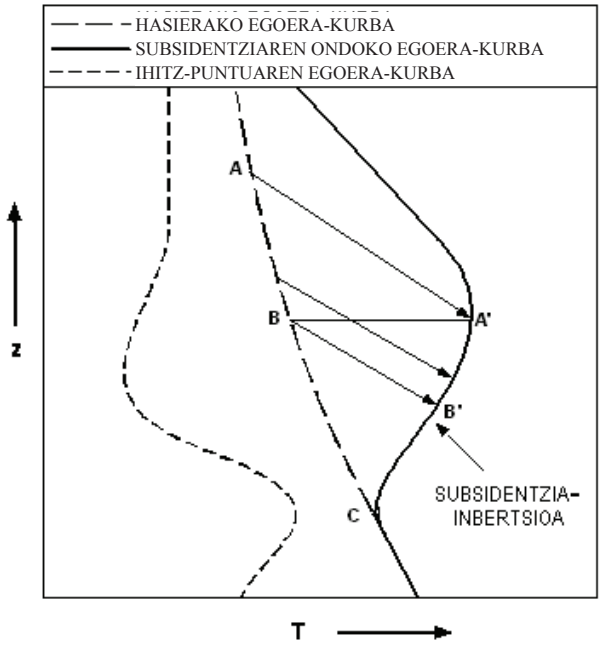
## *1.13. INBERTSIOAK*

Lurraren gainazalean zehar gertatzen diren airearen mugimendu korapilatsuak funtsezko faktore dira airearen kontaminazio-fenomenoen sorreran eta barreiaduran. Airearen mugimenduak eteten badira, toki bateko kontaminatzaileen kontzentrazioa handiagotu egin daiteke. Normalean, jadanik ikusi den moduan, troposferako tenperatura gutxitu egiten da altuerarekin. Hala ere, zirkunstantzia batzuetan, egoera hori alderantzikatu egin daiteke altuera batetik gora. Orduan, tenperaturaren inbertsio bat agertzen dela esaten da, eta egoera hori kontaminazio-arazoekin lotuta dago.

Tenperaturaren inbertsioak jatorri desberdinetakoak izan daitezke:

i) *Subsidentzia-erako inbertsioa*

Presio altuko eskualde baten inguruan eratzen da. Geruza altuetako aire hotzaren jaitsiera abiatzen da gainazaleko aireak utzi duen tokia betetzeko, azken horrek presio baxuko eskualde batera joateko joera du-eta. Airea, jaitsiz doan heinean, presioaren gehikuntzaren kausaz konprimatu egiten da, berotuz, eta azpian aire hotzagoa harrapatuz. Geruza epel moduan iraun dezake, gainazalaren gainetik ehunka metroko altueretara. Haren lodiera, hasiera batean zenbait hektometrotakoa, gutxituz doa gero eta gehiago konprimatzen denean, 100-200 m-ko lodietara iritsiz, tenperatura-diferentzia areagotuz eta hezetasun erlatiboa gutxituz. Gainazal handiak estal ditzakete, batzuetan ia antizikloi osoa (presio altuko zona egonkorra). Adibide moduan, 1.18. irudian erakusten dira subsidentziaren eraginak egoera-kurben gainean eragindako aldaketak. A puntuan kokaturiko airea jaitsi egiten da, eta, aldi berean, konpresio adiabatikoaren kausaz, jaitsierako hektometro bakoitzeko 1 °C berotzen da. Egun baten edo biren buruan, airea A' puntura iristen da, B puntua baino askoz beroagoa dena, hasierako zundaketan altuera berean zegoena, baina puntu hori berori ere jaitsi (eta berotu) egin da B' punturaino iritsiz. Arrazoinamendu hori puntuz puntu aplikatuz, irudian adierazten den egoera-kurba berria lortzen da, eta B' puntuaren eskualdean subsidentzia-inbertsioa behatzen da. Zenbat eta zorutik hurbilago egon aire-geruza, are txikiagoa da subsidentziaren kausazko jaitsiera, zeren aire epelagoko eta presio handiagoko geruzak, jaisten diren heinean, gero eta zanpatuago geratzen dira, horizontalki hedatuz (haien gainazala handiagotu egiten da lodieraren kontura). Une bat heltzen da non geruzak, jaitsi ordez, zoruarekiko paraleloan mugitzen diren. Une horretan inbertsioa bukatu egiten da, inbertsio-geruzaren oinarria baita, C puntua. Beroketak, halaber, hezetasun erlatiboaren gutxipen bat eragiten du, eta horrek eragina du ihintz-puntuan (irudian adierazten dena), eta, gorago esan den moduan, ondorio hau dakar: hezetasunean oinarritik tontorrera gutxipen bat agertzen da, zeren eta aire-masaren jaitsieraren mugimenduak eragozten baitu ur-ibilbideetatik edo zoru hezeetatik edo landareetatik... baporazioz letorkeen uraren sarrera. Gainazaletik hasita inbertsioaren oinarriraino doan geruzak hezetasun-maila altua izan dezakeen arren, C puntutik gora ihintz-puntuaren kurba, praktikan, tenperaturaren kurbaren alderantzizkoa da. Beheranzko mugimenduak eta hezetasun eskasak hodeien formazioa eragozten dute eta hori da antizikloien karakteristikoa den eguraldi ona.

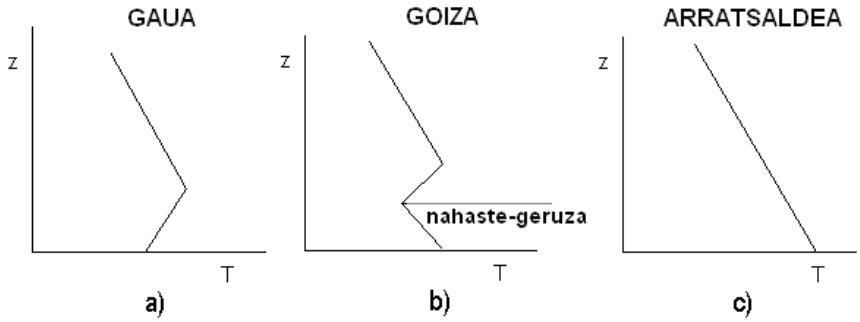



**1.18. irudia. Subsidentziaren eragina egoera-kurbaren gainean (Puigcerver, 1998), egokitua.**

ii) *Irradiazioak eragindako inbertsioa*

Gau argietan lurrazala oso bizkor hozten da, duen beroa atmosferara irradiatu eta gainazaletik hurbil dagoen airea altura handiagoetan dagoena baino gehiago hozten da, 1.19. irudian, *a*) atalean, erakusten den inbertsioa agertuz.

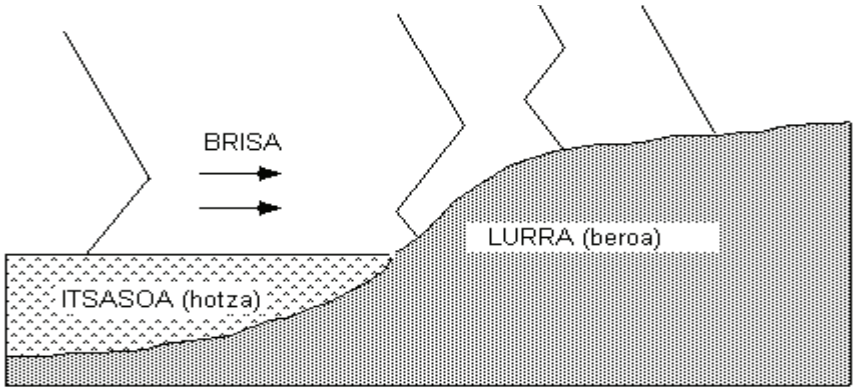
Hurrengo goizean, eguzkiko erradiazioak gainazala berotu egiten du, eta haren hurbileko airea ere, *b*) atala, nahaste-geruza mugatu bat agertuz. Egunean zehar airea berotuz doa, eta segur aski inbertsioa desagertu egingo da, *c*) atala.




**1.19. irudia. Gauez, erradiazioaren kausaz, gertatzen den tenperaturaren inbertsioa adierazten duen eskema.**

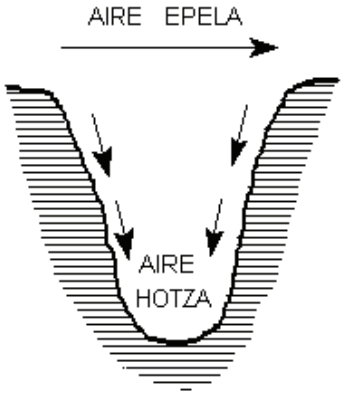
iii) *Itsas inbertsioa (frontala)*

Udako hiletan gertatu ohi da. Itsas gaineko aire fresko eta hezea, lurraren gaineko aire beroaren azpitik sar daiteke. Itsas brisak dira, kostaldeetako kontaminazioa barreiatu egiten dutenak. Hala ere, airearen mugimendua motela bada, itsas bazterraren hurbileko lurraldeetan inbertsioa gerta daiteke, 1.20. irudian agertzen den moduan.




**1.20. irudia. Itsasoko tenperaturaren inbertsioa adierazten duen eskema.**

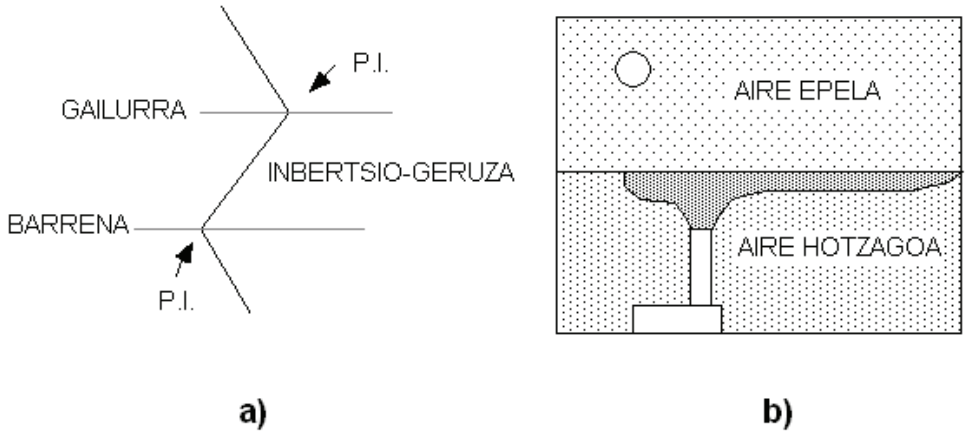
Beste inbertsio mota batzuk ere badaude, lur-eremuaren topografiak eragindakoak, 1.21. irudiak erakusten duen modukoa, ibar baten topografia ilustratzeko hurbilketa dena. Gauean ibarraren hormak hoztu egiten direnean, aldameneko airea ere hoztu egiten da eta ibar-hondora jaisten da; bitartean, aire epelagoa ibarraren goi-aldeetatik joan daiteke, eta horrela aire hotza —eta edozein eragile kontaminatzaile— ibar barrenean harrapatua geratzen da.




**1.21. irudia. Tenperaturaren inbertsio topografikoa adierazten duen eskema.**

Bukatzeko, eta laburpen gisa, tenperaturaren inbertsioaren kontzeptuak eskuarki aire-geruza oso egonkorra deskribatzen du. Meteorologiaren ikuspuntutik, inbertsio-puntua zera da, tenperaturaren profilean zeinuz aldatzen deneko puntua; eta inbertsio-geruza zera da, bi inbertsio-punturen arteko zona, hain zuzen, inbertsio-geruzaren gailurraren eta barrenaren artekoa, krokisean, 1.22. irudiko *a*) atalean erakusten den moduan. Tenperaturaren inbertsioaren prozesuek ingurumenaren kimikan duten garrantzia egitate honetatik dator: inbertsio-geruzak oso intentsuak direnean, kontaminatzaileen nahasketa eragozten duten estalki gisan aritzen direla, 1.22. irudiko *b*) atalean grafikoki azaldu nahi den moduan.

Halaber, edukiontzi gisan jarduten dute, non kontaminatzaileak metatu egiten baitira, beraien arteko erreakzioak ugarituz (gero ikusiko dira) eta kontaminatzaileak eurak baino produktu kaltegarriagoak sortzeko aukera emanez.




**1.22. irudia. a) Inbertsio-geruza baten eskema. b) Tenperaturaren inbertsioak kontaminatzaileen metatzea eragiten du.**

## *ERREFERENTZIAK*

Houghton, J. T. (1999): *The Physics of the Atmospheres*, 2. ed., Cambridge University Press [Berrargitalpena], Cambridge.

Morán Samaniego, (1944): *Apuntes de Termodinámica de la Atmósfera*, Servicio Meteorológico Nacional, Sección de Aerología.

Puigcerver, M. (1998): "La atmósfera caprichosa", *Investigación y Ciencia*,Temas 12: La atmósfera, 17.-23. or. *Scientific American*-en espainiar edizioa, Prensa Científica, Madril.

Seibert, P.; Beyrich, F.; Gryning, S.-E.; Joffre, S.; Rasmussen, A. eta Tercier, P. (2000): *Atmos. Environ.*, **34**, 1.001-1.027.

Seinfeld, J. H. eta Pandis, S. N. (1998): *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change,* John Wiley & Sons, New York.

Thibodeaux, L. J. (1996): *Environmental Chemodynamics*, 2. ed., John Wiley & Sons, New York.

Wayne, R. P. (2000):*"Chemistry of Atmospheres*, 3. ed., Oxford University Press, Oxford.

# 2. Atmosferaren kontaminazioa: sarrera

## *2.1. SARRERA*

Aurreko kapituluan adierazi ziren atmosferaren geruza desberdinen ezaugarri fisikoak: tenperatura, presioa, eta, zehazki egin ez bazen ere, erakutsi egin zen nola ezaugarri horiek lotuta doazen, sarritan, erreakzio multzo batekin, asko fotokimikoak direnak, eta eragiten dutenak bai tenperatura-profilen gainean, bai geruza desberdinetan presente dauden espezie batzuen kontzentrazioen profilen gainean ere. Espezie kimiko kontaminatzaileak lurrazalean —troposferan— sortzen dira, edo bertatik egotziak dira, eta egotziak direnetik izaki bizidunetan edo materialen gainean eragin arte hiru bide segi ditzakete. Lehen posibilitate bat emisio-gunean erreakzio kimikoak pairatzea izan daiteke, eta prozesu kimiko horien ikerketa da troposferako kimika ren helburua eta hari dedikatuko zaio testu honen atalik garrantzitsuena. Bigarren posibilitate bat da estratosferarainoko garraioa, honetan hainbat prozesu gerta daitezke halaber, eta haien ezagutza estratosferako kimika ren helburua da, eta gai honi liburuaren kapituluren bat dedikatuko zaio, bereziki, ozono-geruzaren ezegonkortasunean esangura duten prozesuen azterketari. Hirugarren posibilitatea hau da; troposferan egindako egonaldi luzeago edo laburrago baten ondoren, lurrazalaren gainean jalkitzea, bide sikuaz zein bide hezeaz. Kontaminatzaile erradioaktiboei laugarren bide bat irekitzen zaie, hots, indargabetze edo aktibitate erradioaktiboaren galera espontaneoa, nahiz eta horrek ez duen esan nahi kontaminatzailea desagertu egiten denik, soilik kontaminazio erradioaktiboaren ondorioak desagertzen direla baino.

Troposferako kimikatik abiatuta, kapitulu honen enparaua honetan datza: alderdi orokorren zerrendatzea, airearen kontaminazioren arazoa osatzen duten faktoreen deskripzioa, eta faktore horien arteko interrelazioak, deskripzio globala Airearen Kontaminazio Sistema izenda daitekeena eta hurrengo atalean deskribatuko dena.

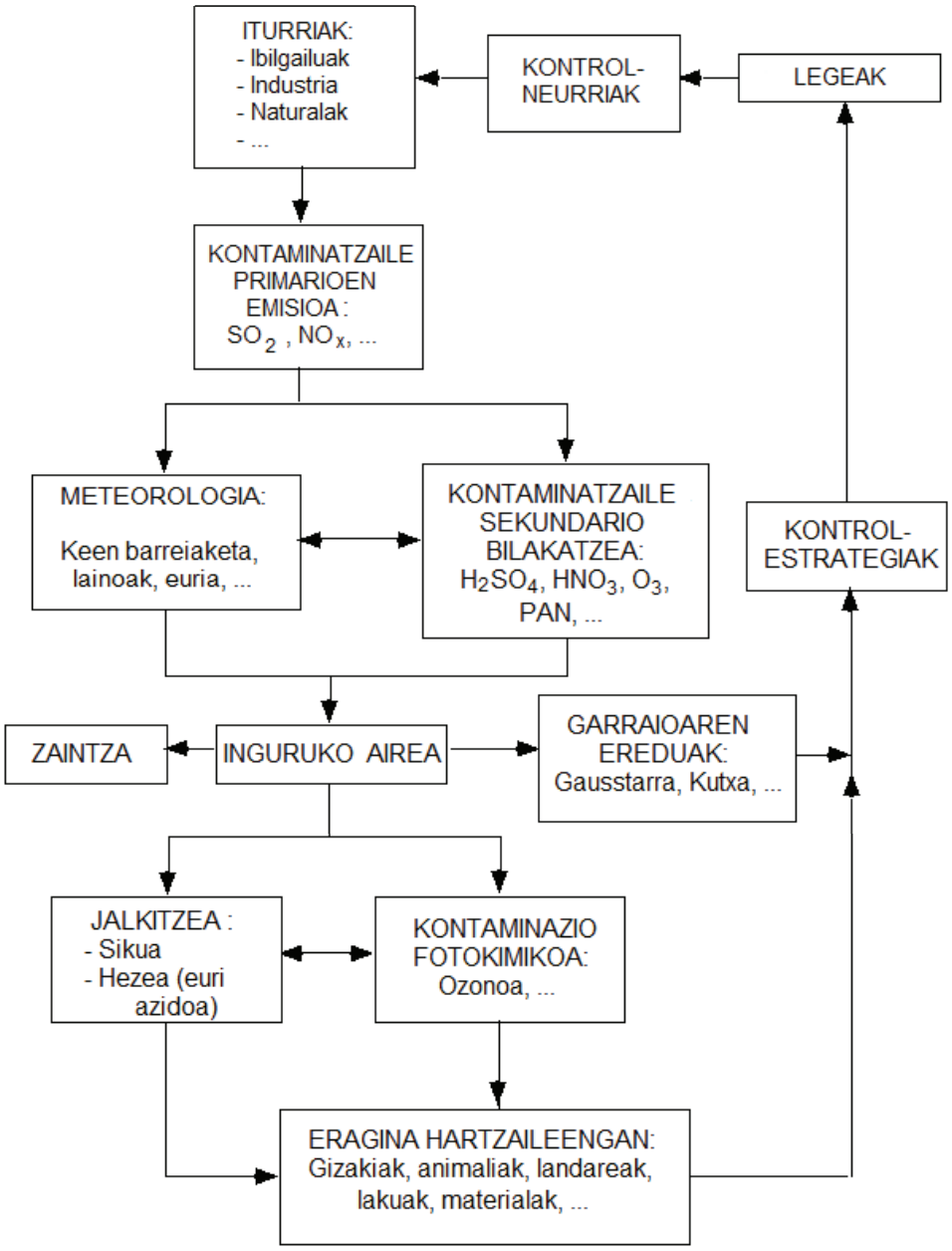
## *2.2. AIREAREN KONTAMINAZIO-SISTEMA*

2.1. koadroan Airearen Kontaminazio Sistema eskematizatzen da, baina haren deskripzioa egiten hasi baino lehen, defini dezagun aurretik zer ulertzen dugun kontaminazioz, zeren, nahiz eta batzuetan kontaminazioaren kontzeptuak argia dirudien arren, beste batzuetan ez baita hain agerikoa, fenomeno subjektiboa baino.

Horrela, ibai batera egindako disolbatzaile organikoen isurketa mundu guztiari desatsegin egingo zaio, eratorritako kontaminazioaz pentsatzen duenean: usain txarrak, ibaiaren ibilbidearen itxura desatsegina, arrain hilen presentzia posiblea...

Hala ere, hainbat pertsonarentzat dezibeletan maila altua duen rock musikako kontzertu bat atsegin adierazezina izango den arren, beste hainbat pertsonarentzat kontaminazio akustikoaren prozesu bat izango da. Are gehiago, sarritan tokia edo ordua dira determinatzen dutenak zer den kontaminatzailea eta zer ez. Horrela, fosfatoak, hondar-uren araztegietan eliminatu behar diren konposatuetariko bat, kimikoki identikoak dira araztegiaren alboko nekazariak bere lurrak ongarritzeko erosi behar dituenekin. Izan ere, «kontaminatzaile» asko zaramara botatako baliabide naturalak dira. Baliabide energetikoak, mineralak, eta abar, gero eta urriagoak direnez, presio ekonomikoak derrigortuko du, ia automatikoki, kontaminazioren arazo askorentzat irtenbideen bilaketa egitera. Goian aipatutako subjektibitatearekin eta baldintzatzaileekin, kontaminatzailearen definizio arrazoizko bat hauxe litzateke: *substantzia presentea, giza aktibitatearen ondorioz naturala baino kontzentrazio handiagoan agertzen dena, eta inguruan, edo inguruarentzat baliotsua den zerbaiten gainean, ondorio kaltegarria eragiten duena.*

Ingeles hizkuntza zehatzagoa da kontaminatzaile terminoarekin, zeren bi hitz baititu definitzeko: *pollutant*, zeinaren definizioa gutxi gorabehera jadanik emandakoarekin bat datorren, eta *contaminant*, zeinak deskribatzen baititu ondorio kaltegarririk eduki ez arren, ingurumen baten konposizio normalean desbideratzeak eragiten dituzten substantziak.




**2.1. koadroa. Airearen Kontaminazio Sistemaren eskema (Finlayson-Pitts eta Pitts, 2000), egokitua.**

Atmosferan presente dauden espezieen kontzentrazioak adierazteko unitateak ohikoak dira gasen nahastez osatutako sistemetan, hala nola % bolumenean. Hala ere, kontaminatzaile batzuen kontzentrazioak oso txikiak izan daitezkeenez, erosoagoa da, 100eko parteak erabili beharrean, milioiko parteak, bilioiko parteak edo trilioiko parteak erabiltzea. Eta puntu honetan argitu behar da ezen estatubatuarrek eta frantsesek deitzen dutela «bilioi», Espainian eta Mexikon «mila milioi» dena, eta trilioi estatubatuarra, haien bilioietan mila direla. Hau da:

| | Espainia, Mexiko | AEB |
|---|---|---|
| 1 milioi | $10^6$ | $10^6$ |
| 1 bilioi | $10^{12}$ | $10^9$ |
| 1 trilioi | $10^{18}$ | $10^{12}$ |

Testu honetan unitate hauek erabiliko dira: parte milioiko, ppm; parte bilioiko (anglosaxoia), ppb; eta parte trilioiko (anglosaxoia), ppt; eta honela xedatzen dira, hurrenez hurren, $10^6$, $10^9$ eta $10^{12}$ aire-bolumenetan dauden kontaminatzailearen bolumen-zenbakiak; edo, gas baten mol kopurua (edo molekula kopurua) bolumenarekiko proportzionala denez, honelako kontzentrazio batek, esaterako 12 ppb $O_3$, zera adierazten du, $10^9$ aire molekulen artean 12 ozono molekulak direla. Ikusten denez, magnitude adimentsionalak dira. Bibliografian, batzuetan, ppm, ppb edo ppt unitateak v batekin agertzen dira: ppmv, ppbv, pptv; horrek adierazten du nahastura-erlazioak bolumenean adierazten direla; horrela masan adierazten diren nahastura-erlazioetatik desberdintzen dira.

ppt mailako kontzentrazioak baino kontzentrazio baxuagoetan dauden espezieentzat, hala nola erradikal askeen kasuan gerta daitekeenez, kontzentrazio-unitate txikiagoak erabiltzen dira, hain zuzen ere partikula kopurua (molekulak, atomoak edo erradikalak), bolumen-unitateko (usu, 1 $cm^3$); eta kontaminatzaile mota batzuentzat, erabiltzen den beste unitate bat hau izan da: masa, bolumen-unitateko (eskuarki, mikrogramo zati metro kubiko, $\mu g \cdot m^{-3}$). 2.1. adibidean ematen da kontzentrazio-unitate desberdinen arteko erlazioa.

***2.1. Adibidea***

*Atmosferako kontaminatzailen kontzentrazioak adierazteko erabiltzen diren unitate desberdinen arteko erlazioa.*

Kontaminatzaile baten kopuru-kontzentrazioa, bolumen-unitateko, gas idealen ekuazioaren bidez ebalua daiteke: $p\,V = n\,R\,T = \frac{N^0}{L} R\,T$; eta ekuazio horretatik hau ondorioztatzen da:

$$\frac{N^0}{V}\left(\frac{\text{molekula}}{\text{cm}^3}\right) = L\frac{\text{molekula}}{\text{mol}}\frac{p\ \text{atm}}{R\dfrac{\text{cm}^3\ \text{atm}}{\text{K mol}}\,T\ \text{K}}$$

non $n$, mol kopurua baita; $N^0$, molekula kopurua; $L$, Avogadro-ren zenbakia; $p$, $T$, eta $R$, presioa, tenperatura eta gasen konstantea. Adibide moduan, aire-lagin batean, $p$ = 1 atm, eta $T$ = 298 K izanda, 1 cm$^3$-ean dagoen molekula kopurua hau izango da:

$$N = \frac{N^0}{V} = 6{,}022\times10^{23}\ \frac{\text{molekula}}{\text{mol}}\ \frac{1\ \text{atm}}{0{,}082\times10^{3}\ \dfrac{\text{cm}^3\ \text{atm}}{\text{K mol}}\ 298\ \text{K}} = 2{,}46\times10^{19}\ \frac{\text{molekula}}{\text{cm}^3}$$

non, $N = \dfrac{N^0}{V}$ delakoak, kontzentrazioa $\dfrac{\text{molekula}}{\text{cm}^3}$-tan adierazten baitu.

Atmosfera horretan, kontaminatzaile batentzat nahaste-erlazioa 1 ppm-ekoa bada, $10^{-6}$ aldiz molekula gutxiago izango ditu bolumen-unitateko, zehazki:

$$N = \frac{N^0}{V} = 2{,}46\times10^{19}\times10^{-6} = 2{,}46\times10^{13}\ \frac{\text{molekula}}{\text{cm}^3}$$

eta kontaminatzailearen nahaste-erlazioa 0,1 ppt den kasurako:

$$N = \frac{N^0}{V} = 2{,}46\times10^{19}\times0{,}1\times10^{-12} = 2{,}46\times10^{6}\ \frac{\text{molekula}}{\text{cm}^3}$$

Beste kontzentrazio-unitate bat, kontaminatzaile batzuekin erabilia, masa zati bolumen-unitatea da (maiz, mikrogramo zati metro kubikoa, μg/m$^3$). $n$ moleren masa, $m$, honela dator: $m = n\,M$, non $M$, masa molekularra baita, eta, beraz:

$$\frac{m}{V}\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}\right) = M\frac{\text{g}}{\text{mol}}\times10^{6}\ \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}\ \frac{p\ \text{atm}}{R\dfrac{\text{m}^3\text{atm}}{\text{K mol}}T\ \text{K}}$$

Aurreko adibidean, non $p$ = 1 atm, eta $T$ = 298 K:

$$\frac{m}{V}\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}\right) = M\frac{\text{g}}{\text{mol}}\times10^{6}\ \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}\ \frac{1\ \text{atm}}{0{,}082\times10^{-3}\ \dfrac{\text{m}^3\text{atm}}{\text{K mol}}298\ \text{K}} = 4{,}09\times10^{7}\,M\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$$

eta 1 ppm-eko kontzentrazioari dagokion kontzentrazioa, $\frac{m}{V}\left(\frac{\mu g}{m^3}\right)$-tan adierazita:

$$\frac{m}{V}\left(\frac{\mu g}{m^3}\right) = 4{,}09\times10^7 M\left(\frac{g}{mol}\right)\times10^{-6}\,\frac{\mu g}{m^3} = 40{,}9M\left(\frac{g}{mol}\right)\frac{\mu g}{m^3}$$

eta balio hori, *M*-ren menpekoa da, hots, kontaminatzailearen masa molekularraren menpekoa.

Kontaminazio Sistemaren azterketa egiteko, beraz, emisio-iturri desberdinen azterketa eginez hasi beharko da, haiek direlako toki naturalak zeintzuen gainean intziditu egin behar den kontaminazioa eliminatzeko. Emisio-iturriak naturalak izan daitezke, eta giza jarduerak eragindakoak ere, hau da, antropogenikoak; eta, ingurumenaren gainean duten eragina aztertzeko unean, bakoitzaren garrantzi erlatiboa ebaluatu egin behar da, zeren, eskualde kontaminatuen kontrolerako estrategia garestiak martxan jartzeko erabakitzeko garaian, emisio naturalen eragina airearen kalitatearen gainean itzela izan baitaiteke. Kontaminazioa kontrolatzeko neurriak martxan jartzerakoan, kontuan hartu behar dira anitz faktore, hala nola emisioen izaera kimikoa, haien banaketa espaziala eta tenporala, eta datuen prezisioa —bai iturri antropogenikoenak, bai naturalenak—; azken puntu honen gainean aurrerago jardungo da.

### *2.3. KONTAMINATZAILE PRIMARIOAK ETA SEKUNDARIOAK*

Asko eta desberdinak dira atmosferara isurtzen diren substantzia kimikoak, eta haien guztien eta bakoitzaren banan-banango azterketa egitea errealitatean ezinezkoa da. Horregatik ezinbestekoa da substantzia horien klasifikazio bat egitea. Lehen klasifikabide batek kontaminatzaile primarioak eta sekundarioak bereizten ditu. Primarioak dira iturrietatik atmosferara zuzenean isuritako substantziak. Haien izaera eta konposizioa, aipatu den moduan, oso desberdinak dira; hala eta guztiz ere, beraien egoera fisikoaren arabera taldekatu egin daitezke, eta horrela izango lirateke partikula solidoak eta likidoak edo substantzia gaseosoak; eta taldekatu egin daitezke, halaber, elementu kimiko berbera daukatelako, esaterako, sufre oxidoak edo fluorokarbonoak. Kontaminatzaile sekundarioak ez dira zuzenean isurtzen emisio-iturrietatik atmosferara, baizik eta atmosferan bertan formatzen dira, kontaminatzaile primarioek pairatzen dituzten prozesu kimiko edo fotokimikoen bidez. Kontaminatzaile sekundarioen garrantzia agerian geratzen da kontuan hartzen denean beraiek direla kontaminazio-arazo larri batzuen erantzuleak, hala nola troposferako ozonoaren kasua. Testuinguru honetan, 2.1. taulan adierazten dira ingurugiroaren kontaminaziotik datozen lau arazo larrienak, eta haiekin lotuta

dauden kontaminatzaile primarioak. Lehen hiru arazoak, sarri elkartuta agetzen direnak, tokiko edo eskualdeko eskala batean agertzen dira, eta batzuetan, maila transnazional batean. Arazo horiek kontaminatzaile espezifikoek eragindakoak dira, edo/eta haietatik eratorritako kontaminatzaile sekundarioek eragindakoak, eta atmosferako kontaminazioaren kausatzaileak dira; azkenaurreko terminoa —kontaminazioa—, termino lausoa eta zabala da, eta eskuarki ondorio toxikoekin lotuta dago. Kontaminatzaile sekundarioen garrantzia agerian gertatzen da kontuan hartzen denean kontaminazio fotomikoarekin, euri azidoarekin eta ozono-zuloekin asoziatuta datozela.

Aurretik aipatu den moduan, oso desberdinak dira atmosferara isuritako substantzia kimikoak eta horien guztien iturrien deskripzio zehatza egitea ez da zentzuzkoa. Kontaminatzaileek sortzen dituzten arazo anitzak direla-eta, kapitulu hau kontaminatzaile primarioen iturrien azterketa egitera mugatuko da, azidifikazioaren edo/eta toxizitatearen erantzulea den aire kontaminatuaren iturrien azterketa, hain zuzen. Soilik sei kontaminatzaile primariok atmosferaren kontaminazioaren % 90 baino gehiago eragiten dute, eta horregatik kapitulu honetan egingo den azterketa haien analisian eta garrantzi erlatiboan zentratuko da. Sei kontaminatzaileok hauek dira:

- Sufre dioxidoa, $SO_2$-a
- Karbono monoxidoa, CO-a
- Nitrogenoaren oxidoak ($NO_x$)
- Amoniakoa, $NH_3$-a
- Konposatu Organiko Lurrunkorrak, Salbu Metanoa, KOLSM
- Partikulak (aerosolak)

2.1. taulan zerrendatutako beste substantziak —propietate toxikoak dituztenak— (bai metal astunak, bai Kontaminatzaile Organiko Iraunkorrak [KOI, batzuetan Produktu Organiko Iraunkorrak deituak, POI]; azken hauen artean sartzen dira Hidrokarburo Aromatiko Poliziklikoak [HAP, batzuetan polinuklearrak ere esaten zaie], dioxinak, furanoak, eta abar), atmosferara kantitate xeheetan isurtzen dira eta, eskuarki, haien eragin toxikoa ez ohi da airearen zehar gertatzen, baizik eta uren bidez, edo lurren bidez edo/eta biotaren bidez, zeintzuetan metatzen baitira daukaten iraunkortasunaren kausaz. Zehazki, kontaminatzaile-mota horien iturriak, hots, metal astunen eta KOIen iturriak, propietateak eta toxizitatea, uren kontaminazioari esleitutako kapituluan aztertuko dira. Gauza bera egingo da, dagozkien kapituluetan, klimaren aldaketaren (berotegi-efektuaren) erantzuleak diren kontaminatzaileekin, eta estratosferako kimikaren (ozono-zuloaren) alterazioen erantzuleekin.

**2.1. taula. Ingurugiroaren arazo handiekin lotutako kontaminatzaile primarioak[a,b].**

| Kontaminatzailea | Azidifikazioa | Toxizitatea | Troposferako ozonoa | Klimaren aldaketa |
|---|---|---|---|---|
| $SO_2$ | x | x | | x |
| CO | | | x | |
| Nitrogenoaren oxidoak, $NO_x$ | x | x | x | |
| $NH_3$ | x | | | X |
| Konposatu Organiko Lurrunkorrak, Salbu Metano KOLSM | | x | x | |
| Partikulak < 10 μm (PM10) | | x | | x |
| $CO_2$ | | | | x |
| $CH_4$ | | | x | x |
| $N_2O$ | | | | x |
| Hidrofluorokarbonoak, HFC | | | | x |
| Perfluorokarbonoak, PFC | | | | x |
| $SF_6$ | | | | x |
| Metal astunak (Hg, Pb, Cd) | | x | | |
| Kontaminatzaile Organiko Iraunkorrak, KOI | | x | | |

[a] (Eggleston, 2000) ; [b] (Graedel eta Crutzen, 1989).

Atmosferara beste substantzia batzuk ere isurtzen dira kantitate txikiagoetan eta maiztasun txikiagoetan, baina, hala ere, foku sortzailearen hurbilean ingurumena era nabarian aldatu egin dezakete; horien artean, garrantzitsuenak hauexek dira:

- Substantzia mineralak, hala nola amiantoa eta asbestoa.
- Substantzia erradioaktiboak.
- Konposatu halogenatuak eta deribatuak ($Cl_2$, HCl, HF, eta Cl-aren eta F-aren deribatuak).
- Konposatu organikoak (gorago aipatutako Produktu Organiko Iraunkorrak, POIak, merkaptanoak, eta abar).

2.2. taulan ematen dira urtero atmosferara isurtzen diren aipaturiko sei kontaminatzaile primarioen kantitateak. Ikerketa hauek hasten direnean bi itaun tipiko (topiko) hauexek dira: zein den denetarik «txarrena», eta zein den atmosferaren kontaminazioa ekarpen handiena egiten duen iturri edo aktibitate mota. Horren gainean, eta taulan aipatzen diren kontaminatzaile primario bakoitzaren iturrien deskripzio xehea egitera joan baino lehen, kontuan hartu behar dira ondoko kontsiderazio hauek: kontaminatzaile primarioen emisioaren gaineko datuak bibliografian bilatzen direnean, aurkitzen diren zenbakiak elkarren artean oso desberdinak dira. Horrela, tokiko, eskualdeko edo nazioko datuak oso ugariak diren artean —nahiz eta sarritan

estimazioak oinarri desberdinen gainean egiten diren—, ez da gauza bera gertatzen mundu osoko datuekin. Horregatik, 2.2. taulan bildutako datuak hainbat iturritatik datoz, zenbakietan behatzen den ziurgabetasunarekin, eta, batzuetan, elkarren artean konparatu ezinak dira, data desberdinetakoak izateagatik edo oinarrizko irizpide desberdinetatik etortzeagatik. Hala ere, erreparo horien gainetik, 2.2. taulan agertzen diren zenbakiak, ingurumenaren kontaminazioren gainean gizakiak duen eraginaren adierazgarri dira, zeren eta, partikulen emisioez aparte, iturri antropogenikoak iturri naturalak adina edo gehiago dira kontaminatzaileen isurketaren aferan. Ohartarazi egin behar da, halaber, giza eragin hori oraintsukoa dela, eta neurri handi batean energiaren produkzioak, bai finkoak (zentral termoelektrikoak), bai higikorrak (ibilgailuak) eragindakoa dela.

**2.2. taula. Kontaminatzaile primarioen emisioak/urte (Tg/urte; 1 Tg (teragramo) = $10^{12}$ g = $10^{6}$ t).**

| Kontaminatzailea | Iturriak† | | |
|---|---|---|---|
| | Totala | Antropogenikoak† | Naturalak |
| $SO_2$ , Tg S/urte | 81[a]; 102,3[b]; 110-180[c] | 73[a]; 79,9[b]; 60-80[c]; 65-90[d]; 77[u] | 8 [a] ; 22,4 [b] ; 50-100 [c] 27,3 [u b] |
| $NO_x$ , Tg N/urte | 38[e]; 42[f, l]; 50[g, l]; 37,4[h]; 38[e]; 42[f, l]; 50[g, l]; 37,4[h]; 45[i, l]; 34[j]; 40[k] | 27[e]; 29[f]; 33[g]; 30,2[h]; 22[u]; 26[i]; 27[j] | 11[e]; 13[f, l]; 17[g]; 7,2[h]; 22[u]; 19[i]; 7[j] |
| CO | 1089[e]; 1335[f]; 1050[h]; 1218-2742[ab]; 680[g]; 2500[ac]; 1440[j] | 974[e]; 1210[f, p]; 1000[h]; 600[g]; 1050[ac]; 383[j] | 115[e]; 125[f]; 50[h,m]; 80[g,m]; 1450[ac]; 1057[j] |
| KOLSM , Tg C/urte | 508[e]; 1400[f, n]; 750[j]; 1210-1290[q]; 925-1250[r]; 1100[s] | 108[e]; % 10[f]; 150[j]; 60-140[q]; 100[r]; 100[s] | 400[e]; % 90[f]; 600[j]; 1150[q]; 825-1150[r]; 1000[s] |
| $NH_3$ , Tg N/urte | 53,8[t]; 45[v] | 39,9[t]; 32,9[v] | 13,9[t]; 12,1[v] |
| Partikulak, Tg /urte | 2138-13995[w]; 3550(2500-24000)[x]; 3442[g,y]; 1245-5193[z]; 3400[aa] | 185-565[w]; 597-882[z]; 450(300-650)[x]; 380[g,y]; 400[aa] | 1950-13430[w]; 3062[g,y]; 3100(2200-23500)[x]; 648-4311[z]; 3000[aa] |

†Emisioak (2008)[a d] : 125,5 Tg $SO_3$; 122,2 Tg $NO_x$; 893,5 Tg CO; 159,8 Tg KOLSM; 49,3 Tg $NH_3$; 106,8 Tg PM10.

[a](H. Berresheim *et al.,* 1995). [b](Spiro *et al.,* 1992); S-aren konposatuen emisio globalak. [c](Dammgen *et al.,* 1998); S-aren konposatuen emisio globalak. [d](Charlson eta Wigley, 1994).

[e](Houweling *et al.,* 1998). [f](Ehhalt, 1999). [g](IPCC 1995). [h](Crutzen *et al.,* 1999).

[i](Cantrell, 1998). [j](Miller, 1992); 730 Tg biomasaren errekuntzatik datoz: taulan jatorri naturaleko laukian sartu dira. [k](Lee *et al.,* 1997). [l]Ez da kontuan hartzen $NH_3$-aren oxidazio atmosferikotik datorrena. [m](Biomasaren Errekuntza iturritik, 30 Tg jatorri naturalari esleitu zaizkio: basoen suteak).

[n]Tg gas/urte. [p](Biomasaren Errekuntza iturria, 770 Tg, esleitu zaio jatorri antropogenikoari, soil-soilik). [q](Atkinson, 1998). [r](Martínez *et al.,* 1998). [s](Atkinson, 1995). [t](Bowman *et al.,* 1997). [u](R. Harrison, 1999). [v](Dentener eta Creutzen, 1994). [w](diAlmeida *et al.,* 1991). [x](Kiehl eta Rodhe, 1995).

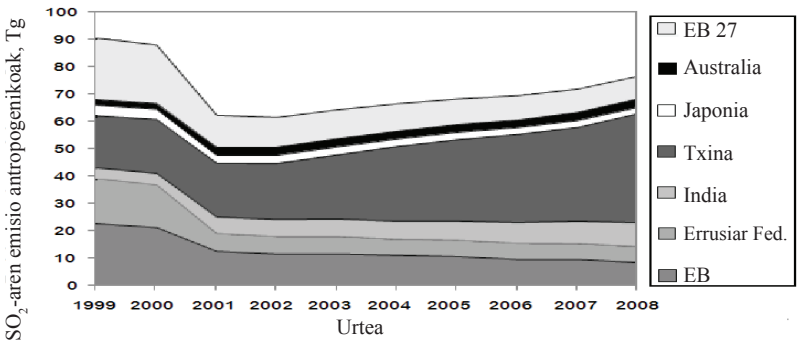
[y]Estimaziorik onena. [z](Pueschel, 1995). [aa](Hinds, 1999).

[ab](Kanakidou *et al.,* 1999). [ac](Holloway *et al.,* 2000). [ad](Edgar, 2011).

### *2.4. SUFRE DIOXIDOA, $SO_2$-A*

Atmosferara iristen den sufreak iturri desberdinetatik dator, bai naturalak eta bai antropogenikoak. Iturri naturalen artean hauek barneratzen dira: bolkanoen emisioak, itsasoko bitsak[3], lurreko hautsak, lur-eremuetakoak eta biogenikoak. Bide horietatik heltzen den sufrearen ia % 90, $SO_2$-aren formaren pean heltzen da, baina forma erreduzitu ez-organikoan ere iristen da, hala nola $H_2S$-aren forman, eta, halaber, forma organikoen pean, hala nola dimetil sulfuroaren eta merkaptanoen forman; espezieok atmosferan $SO_2$-raino oxidatu egiten dira. 2.2. taulan ikusten diren kopuruak desberdinak izan arren, badirudi ezen iturri naturaletatik atmosferara iristen den sufrea erdia baino gutxiago dela (heren batetik laurden batera, gutxi gorabehera); enparaua —batez ere $SO_2$-aren formaren pean— giza jardueren ondorioa da. Iturri antropogeniko nagusia erregai fosilen errekuntzatik datorrena da, zeren sufrea elementu arrunta baita erregai fosilen artean (ikatza, petrolioa); azken batez, erregaiok izaki bizidunetatik datoz eta haien gai proteikoan sufrea dago, eta elementu horrek fosilizazioa gainbizitzen du eta erregaian agertzen da, bai sufre elemental moduan, bai beste konposatu batzuk eratuz. Noski, erregai gehiago kontsumitzen duten nazioak (hots, erregai fosil gehiago erretzen dutenak) dira kutsatzaileenak. 2.1 irudiak argitzen du nola nazio gutxi batzuek emititzen duten mundu osoko $SO_2$-aren erdia; horien artean, Txina eta India nabarmentzen dira, haien emisioak areagotuz baitoaz daukaten garapen bortitzaren kausaz; aldiz, nazio garatuenak, hala nola AEB, Japonia, EB..., bortizki gutxituz doaz. Jokabide hori, behatuko denez, errepikatu egiten da beste kontaminatzaile batzuen emisioekin. Agian, testuinguru honetan, argigarriena I. ilustrazioa da, non ematen baita emisioen dentsitatea, mundu osoari dagokionez. Mapan agertzen diren unitateak *t*/(0,1° × 0,1°) dira. Puntu bat dago nabarmendu egin behar dena, eta hau da: nazioarteko itsas trafikoak sortutako emisioen dentsitate altua. Horren gainean esan behar da, adibidez, ezen emisio horiek 2008an (8,35 Tg), parekoak izan zirela bigarren (AEB, 8,77 Tg) eta hirugarren (India, 8,59 Tg) nazio emisio-igorleekin, eta soilik Txinak (39,9 Tg) gainditzen zituen (Edgar, 2011). Kontaminazio bortitz horren arrazoia honetan datza: itsas ontzien motorrek darabilten fuel-olio astunaren batez besteko sufre-edukia % 2,7 da, errepideko garraioan erabiltzen den erregaiaren sufre-edukiaren baino 3.000 aldiz handiagoa.

3. Hemen erabiliko dira «itsasoko bitsak» edo «itsasoko *spray*a» (*sea spray*) terminoak tanta txikiak adierazteko, olatuek elkarrekin zein oztopoekin (kostaldea, ontziak...) pairatzen dituzten talken ondorioz sortuak. Horietako asko, tamaina mikroskopikokoak, atmosferan aerosolen moduan mantentzen dira, eta haizeek garraiatzen dituzte. Tanta horietako uraren baporatzeak haietan disolbatuta dauden solutuak atmosferara askatuko ditu.




**2.1. irudia. Nazio igorle nagusien $SO_2$-aren urteko emisio antropogenikoak 2008an (Edgar, 2011), egokitua.**

$SO_2$-aren atmosferako egonaldi-denbora laburra da, egun baten ordenakoa (25 ordu, [Rhode, 1978]-ren arabera). Atmosferatik desagertzen da jalkitze hezeko eta sikuko prozesuen bidez (ikus 5. kapitulua) eta azido sulfurikorainoko oxidazioz (euri azidoak), 6. kapituluan aztertuko diren prozesuen bidez. Haren batez besteko kontzentrazio atmosferikoak, (Bandy *et al.,* 1993 eta Berresheim *et al.,* 1995) aldakorrak dira iturrien hurbiltasunaren arabera, eta ondoko balioen artean daude: toki urrun ez-kontaminatuetan, 10-50 ppt; troposfera askean, 50 ppt-ra heltzen dira; Europako eta Ipar Amerikako toki ez-kontaminatuetan, 100-300 ppt-ko balioak hartzen ditu; eta aire kontinentalaren masa kontaminatuetan, zenbait ppb-tako balioetara irits daiteke.

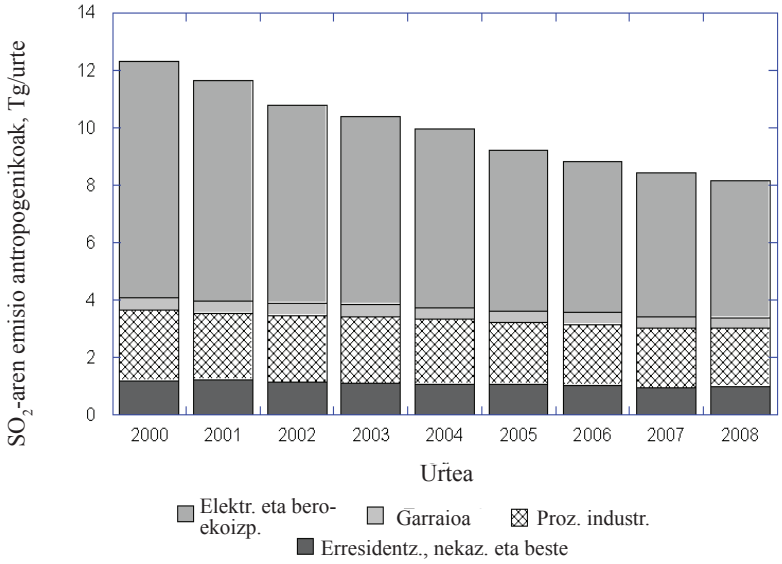
Aipatu diren emisioen balioak, eta etorkizunekoak ere, estimazioak dira, zeren eta ezinezko baita iturri guztien emisioen neurketa zuzena egitea (nazio bateko automobil guztien emisioak, nola lortu?). Emisioen ebaluazioa egiten da **emisio-faktore** deiturikoak erabiliz. Faktore horiek dira emisioen neurketen batez besteko balioak, iturri mota jakin baten gainean eginak, haien aktibitatearen arabera eta kontsumitu den erregai motaren arabera. Herrialdeetako ingurugiroaz arduratzen diren erakundeek edo, bestela, nazioarteko erakundeek, periodikoki argitaratzen eta eguneratzen dituzte iturri desberdinen emisio-faktoreak. 2.3. taulan adierazten dira, adibide moduan, $SO_2$-aren emisio-faktore batzuk, EPAren arabera (Environmental Protection Agency = AEBko Ingurugiroaren Zaintzarako Agentzia), eta 2.1. koadroan ematen dira nazioen inbentario ofizialek kontuan hartzen dituzten iturriak.

Atal hau amaitzeko, 2.2. irudian ematen dira EBko $SO_2$-aren emisio-iturri nagusiak. Ikusten denez, iturri gailenak elektrizitatearen produkzioa (ikatzezko zentral termikoak batez ere) eta berokuntza domestikoaren galdarak dira, nahiz eta haien partea drastikoki murriztuz doan, gas naturalak, erregai gisan, zentral termikoetan zein etxeetan ikatza ordezkatzen duen heinean, eta energia berriztagarrien ekarpena (eolikoa, eguzkikoa...), elektrizitatearen produkzioan, areagotuz doan heinean.

**2.3. taula. $SO_2$-aren emisio-faktoreak iturri mota desberdinetan, EPAren arabera (AP-42).**

| Iturria | Emisio-faktorea |
|---|---|
| Zikloi-labea, harrikatz bituminosoarekin edo azpi-bituminosoarekin | 19,5 × *S* ($SO_2$-aren kg-ak/1 tona ikatz)[a, b] |
| Labea, antrazita-hautsarekin | 19,5 × *S* ($SO_2$-aren kg-ak/1 tona ikatz) [a, b] |
| Gasolio-galdara (erresidentziala, potentzia<1,45 kW) | 17 × *S* ($SO_2$-aren kg-ak /1000 L gasolio) [a] |
| Gas naturaleko galdara (domestikoa, potentzia<29 kW) | 9,6 ($SO_2$-aren kg-ak /$10^6$ $m^3$ gas) |
| Zaborren udal-erraustegia | 1,5 ($SO_2$-aren kg-ak /1 t zabor) |
| Boeing 747 baten aireratze- eta lurreratze-zikloa | 3,25 (kg/ziklo) |
| Gasolinazko motor industrialak | 0,268 (g $SO_2$ $CV^{-1}{\cdot}h^{-1}$) |

[a] *S*: erregaiaren sufre-edukia, masa-ehunekoan adierazita.
[b] Errekuntza-gasetan ere presente dauden $SO_3$-a eta sulfato gaseosoak barne.




**2.2. irudia. $SO_2$-aren emisioaren iturri antropogeniko nagusiak, EB 27an (Edgar, 2011), egokitua.**

**1.- ENERGIA**
- A.- ERREGAIEN ERREKUNTZA
  - 1.- Energiaren industriak
  - 2.- Manufaktura- eta eraikuntza-industriak
  - 3.- Garraioa
  - 4.- Beste sektore batzuk
  - 5.- Beste
- B.- ERREGAIEN EMISIO IHESLARIAK
  - 1.- Erregai solidoak
  - 2.- Petrolioa eta gas naturala

**2.- PROZESU INDUSTRIALAK**
- A.- PRODUKTU MINERALAK
- B.- INDUSTRIA KIMIKOA
- C.- METALEN EKOIZPENA
- D.- BESTE EKOIZPEN BATZUK
- E.- HALOKARBONOEN ETA $SF_6$-AREN EKOIZPENA
- F.- HALOKARBONOEN ETA $SF_6$-AREN KONTSUMOA
- G.- BESTE

**3.- DISOLBATZAILEEN ETA BESTE PRODUKTU BATZUEN ERABILERA**

**4.- NEKAZARITZA**
- A.- HARTZIDURA ENTERIKOA
- B.- AZIENDAREN GOBERNUA
- C.- ARROZAREN LABORANTZA
- D.- LABORANTZARAKO LURSAILAK
- E.- SABANEN ERREKETA OHIKOA
- F.- NEKAZARITZA-HONDARREN ERREKETA LANDETAN
- G.- BESTE

**5.- LURRAZALAREN ERABILERAREN ALDAKUNTZA ETA SILBIKULTURA**
- A.- ALDAKUNTZAK BASOETAN ETA BESTELAKO ZUR-BILTEGIETAN
- B.- BASOEN ETA LARREEN BIHURKETA
- C.- LUR LANDUEN ABANDONATZEA
- D.- LURZORUEN $CO_2$-AREN EMISIOAK ETA XURGAPENAK
- E.- BESTE

**6.- ZABORRAK**
- A.- ZABOR SOLIDOEN APAILAKETA ZABORTEGIETAN
- B.- HONDAR-UREN MANEIUA
- C.- ZABORREN ERRAUSKETA
- D.- BESTE

**7.- BESTE**

Goiko kategoria horiei gehitu egin behar zaizkie aireko eta itsasoko nazioarteko garraioei dagozkien parteak.

**2.2. koadroa. Emisioen inbentario ofizialen kategoriak.**

### *2.5. KARBONO MONOXIDOA, CO-A*

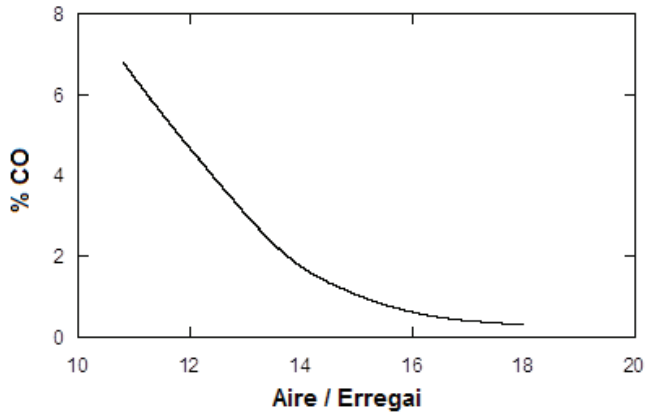
CO-aren formazioa, eskuarki, ondoko hiru prozesuetariko baten ondorio ohi da:

a) Ikatzaren edo karbono-konposatuen erreketa ez-osoa. Karbonoaren oxidoen formazioa prozesu erraza da erreaktibo bakarrak C-a eta $O_2$-a direnean. Karbonoa duten materialen erreketa airean gertatzen denean, prozesuak korapilatsuagoak dira, nahiz eta ondoko ondorio orokorrak atera daitezkeen. Erregaien karbonoaren errekuntza bi etapatan gertatzen da:

$$2\,C + O_2 \xrightarrow{k_1} 2\,CO \qquad (2.1)$$

$$2\,CO + O_2 \xrightarrow{k_2} 2\,CO_2 \qquad (2.2)$$

non $k_1 \approx 10\,k_2$. CO-a, bitarteko produktua dena, agertu egiten da oxigenoa nahikoa ez denean (2.2) prozesua bukatzeko, edo/eta, oxigenoa nahikoa denean ere, baldin aire/erregai erlazioa egokia ez bada. 2.1. irudian ematen da barne-errekuntzako motor baten ihes-hoditik jasotako gasen CO-edukiaren aldaketa aire/erregai erlazioarekiko. Adierazitako emaitzak, hiru motor mota desberdinen batezbestekoak dira.




**2.3. irudia. Barne-errekuntzako motorrek askaturiko gasen CO-edukiaren aldaketa, aire/erregai erlazioarekiko.**

b) $CO_2$-aren eta C daukaten materialen arteko erreakzioa, tenperatura altuetan:

$$CO_2 + C \rightarrow 2\,CO$$

Erreakzio hori maiz agertzen da prozesu industrial ugaritan, esaterako, labe garaietan. Ekoitzitako CO-a beharrezkoa da burdinaren siderurgian haren oxidoak erreduzitzeko, baina arean atmosferara ihes egin dezake.

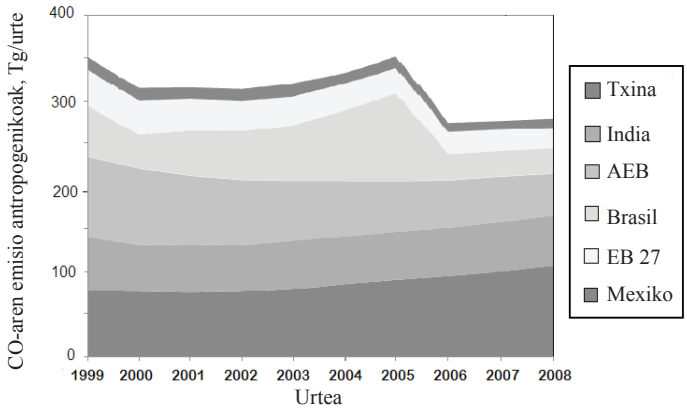
c) $CO_2$-aren disoziazioa. Baldintza batzuen pean, eta sistemak erreketa osoa izateko $O_2$ nahikoa eduki arren, CO-iturri bat $CO_2$-aren disoziaziotik etor daiteke:

$$CO_2 \rightleftarrows CO + ½\ O_2$$

Oreka hori endotermikoa da, eta oreka-konstantea tenperaturarekin areagotu egiten da: disoziazio-gradua 1.745 °C-an % 1ekoa izatetik, 1.940 °C-an % 5ekoa izatera pasatzen da. Baldin nahaste bat (tenperatura altuetan orekan dagoena), oso bizkor hozten bada, CO-aren edukia oso altu mantenduko da, zeren oreka berria lortzeko abiadura motela baita.

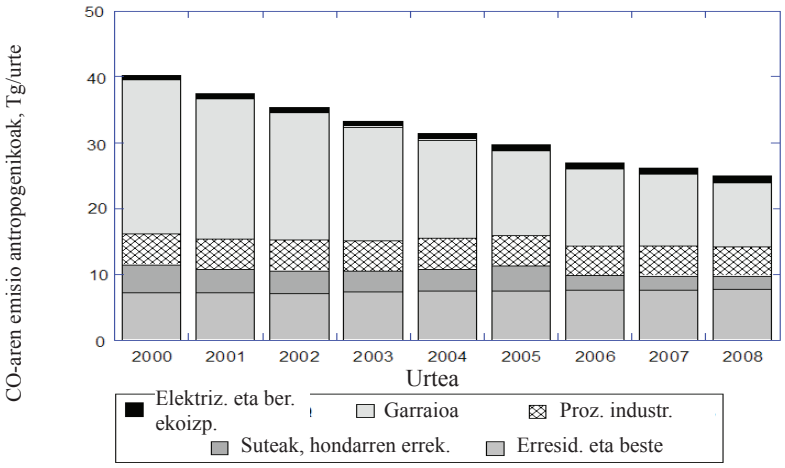
CO-aren iturri natural nagusiak hauek dira: landareek zuzenean egotziriko CO-a; mikrobioen aktibitatea ozeanoetan, eta, neurri txikiago batean, bolkanoen aktibitatea; troposferan presente dauden metanoaren eta KOLSMen oxidazioa; hala ere, CO-a kontaminatzaile primario gisan aztertuko balitz, orduan azken iturriak ez lirateke kontuan hartu beharko. II. ilustrazioan ematen dira CO-aren emisio antropogeniko globalak 2008an.

Nahiz eta, gorago aipatu den moduan, estimazio globalean ziurgabetasuna handia izan, iturri naturalen kasuan batez ere, ematen du emisio naturalak eta emisio antropogenikoak maila berekoak direla, nahiz eta emisio antropogenikoak herrialde garatuetan gutxituz doazen azken urteotan. Horrela, erresuma garatuenean, AEBn, 1970ean 107 Tg emititu ziren, eta 1988an 132 Tg-ko balio maximora heldu ziren, baina emisioak gutxituz joan dira eta 2008an 51 Tg-raino murriztu dira (Edgar, 2011). 2.4. irudiak ematen du, halaber, hazkunde bortitza duten erresumetan (India, Txina) nola CO-aren emisioak handituz doazen, $SO_2$-aren emisioekin gertatzen zen antzera, eta 2.1. irudian ikusi zenaren antzera.




**2.4. irudia. 2008an, CO-aren nazio emisore handienak direnen emisio antropogenikoak, urteko (Edgar, 2011), egokitua.**

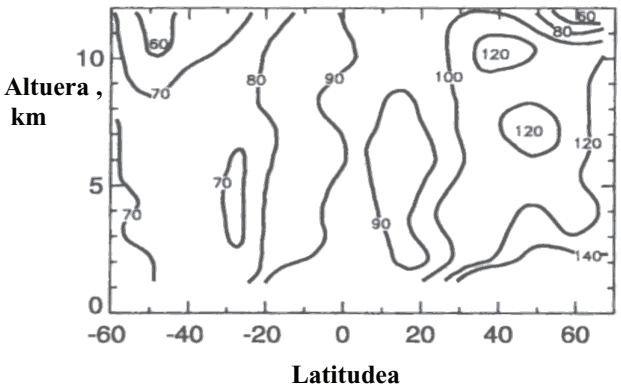
Iturri antropogeniko nagusia ibilgailu automobiletatik dator, 2.5. irudian ikus daitekeenez, non iturri antropogeniko esanguratsuenen CO-aren ekarriak ematen diren, EB 27ren barruan; ikusten denez garraioaren kausazko ekarriak bizkor beheratuz doaz, gobernuek automobilen emisioen kontzentrazio maximoentzat finkatutako arauen karietara, eta horrek fabrikatzaileak derrigortu egin ditu kontrol katalitikoak ezartzera, aurrerago adieraziko direnak.




**2.5. irudia. CO-aren emisioaren iturri antropogeniko nagusiak EB 27an (Edgar, 2011), egokitua.**

Gorago adierazi denez, atmosferan presente dagoen CO-aren proportzio handi bat metanoaren oxidaziotik dator (600 Tg/urte inguru), KOLSM naturalen (Konposatu Organiko Lurrunkor Salbu Metano) oxidaziotik (800 Tg/urte inguru) eta KOLSM fosilen oxidaziotik (90 Tg/urte inguru), nahiz eta gero eta garrantzitsuago dirudien biomasaren errekuntzaren kausaz datorrenak: % 30 (Holloway *et al.,* 2000)-ren arabera edo horren erdia (Granier *et al.,* 2000)-ren arabera. Hala ere, Zuo-k eta haren kolaboratzaileek iradokitzen dute ozeanoak direla CO-aren iturri nagusia, eta haien estimazioen arabera, urteroko fluxua 1000 Tg-koa dela (Zuo *et al.,* 1998). Metanoarekin asoziaturiko CO-aren iturria iturri espaziala den bitartean (hau da, troposferan uniformeki barreiatua), hidrokarburo naturalen oxidazioa oso bizkorra da eta CO-aren kontzentrazioa bereziki intentsua da haien iturrien inguruetan (gainazaleko CO-aren iturriak). Jadanik adierazi denez, CO-a konposatu karbonodunen oxidazioaren produktu bitarteko bat da, eta, zalantzarik ez dago, haren oxidazioak $CO_2$-raino jarraitu egingo du.

CO-aren bizitza-denbora aldatu egiten da latitudearekin eta urtaroarekin, balioak tarte honetan egonik: hamar egun eskualde kontinentaletan eta udan, eta urte bat baino gehiago eskualde polarretan eta neguan (Holloway *et al.,* 2000), eta batez besteko bizitza-denbora 1,5 hilabete ingurukoa da; denbora hori nahikoa da atmosferan bertikalki nahasteko. Hain zuzen, hori da 2.6. irudiak erakusten duena, eta, ikus daitekeenez, ez da gradiente bertikal garrantzitsurik behatzen. Aldiz, bai sortzen direla gradiente latitudinalak, Ipar hemisferioko kontzentrazioak hegokoarenak baino handiagoak izanik, eta garraioa egonik Ipar hemisferioko latitude ertainetatik (non emisio antropogenikoak metatzen diren) tropikoetara eta Hego hemisferiora. Era berean, CO-aren kontzentrazioek agertzen dute aldaketa periodiko estazionala ($CO_2$-arekin gertatzen den moduan, eta berotegi-efektuari eskainiko zaion kapituluan iruzkinduko eta argituko da), zeina landareen aktibitate begetatiboarekin, erregai fosilen eta biomasaren errekuntzaz sortutako CO-aren suntsipenarekin (OH-ak eragindakoa) eta garraioarekin lotuta dagoen. Zehazki, OH-aren kontzentrazioaren % 30eko gehikuntza, % 4tik % 23ra arteko CO-aren gutxipenarekin dago lotuta, adbekzio lokalaren erregimenaren arabera (Holloway *et al.,* 2000). Batez besteko kontzentrazioa, atmosferan, 90 ppb-koa da, gutxi gorabehera; eta Ipar hemisferioko erdialdean 120 ppb inguru, eta Hego hemisferioko 45°-an 60 ppb inguru, balio horiek ere batez besteko balioak izanik. Urrutiko eskualdeetan, kontzentrazioak batez besteko balio horien artean daude, 50-150 ppb artean, eta 1.000 ppb-ra iritsi daitezke inguru urbanoetan eta zenbait ppm-taraino hiri bortizki kontaminatuetan. Gaur egun, CO-aren troposferako kontzentrazioaren eguneko eta hileko batez besteko balioak lor daitezke, maila global batean, ondoko lau tresna hauek baliatuta: MOPITT (**M**easurements **o**f **P**ollution in **T**he **T**roposphere, Terra satelitean dagoena, 1999an jaurtikia), AIRS (**A**tmospheric **I**nfra**R**ed **S**ounder, EOS Aqua satelitean dagoena, 2002), SCIAMACHI (**SC**anning **I**maging **A**bsorption spectro**M**eter for **A**tmospheric **CH**artograph**Y**, Envisat, 2002) eta TES (**T**ropospheric **E**mission **S**pectrometer, EOS Aurora, 2004).




**2.6. irudia. STRATOZ III esperimentua: CO-aren atomosferako kontzentrazioaren aldakuntza (ppb) altuerarekin eta latitudearekin (Marenco *et al.,* 1989), egokitua.**

## *2.6. NITROGENOAREN OXIDOAK, $NO_X$-AK*

$NO_x$ terminoak, NO-a eta $NO_2$-a, biak batera, adierazten ditu, eta nitrogenoaren oxido ohikoenak eta ugarienak dira kontaminazio urbanoaren arazoetan. Gainera, NO-a, $NO_2$-a baino kantitate handiagoetan emititzen da (CO-arekin eta $CO_2$-arekin alderantziz gertatzen da), eta atmosferako $N_2$-ak $O_2$-arekin pairatzen dituen oxidazio-erreakzioetan sortzen da, erreakzio horiek tenperatura altuetan gertatzen diren errekuntza-prozesuekin batera agertzen direlarik. Oxido bitzuon formazio-erreakzioak ondoko oreken bidez adieraz daitezke:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\ NO \qquad (2.3)$$

$$2\ NO + O_2 \rightleftarrows 2\ NO_2 \qquad (2.4)$$

(2.3) orekaren energia askearen aldaketaren balioa $\Delta G° = 173$ kJ·mol$^{-1}$ da, eta horrek zera darakar, oreka-konstantearen balioa ( $\Delta G° = -RT \ln K$ ), inguruko tenperaturan, hau dela: $K_{25\ °C} \approx 1 \times 10^{-30}$, eta, tenperatura horretan, NO-aren orekako kontzentrazioa, hau da: $[NO]_{oreka,\ 25\ °C} \approx 1 \times 10^{-10}$ ppm. Hala ere, 2.000 °C-an, $K_{2.000\ °C} \approx 1 \times 10^{-4,0}$, eta, ondorioz $[NO]_{oreka,\ 2.000\ °C} \approx 4 \times 10^{-3}$ ppm. Ikusten denez, NO-aren formazioa faboratu egiten da tenperatura altuetan, eta, behin $[NO]_{oreka}$ lortuta, baldin hozte-prozesua motela bada, lortutako NO-a disoziatu egiten da, $N_2$ eta $O_2$ ekoitziz; aldiz, hozte-prozesua bizkorra baldin bada, NO-aren kontzentrazio hautemangarriak mantenduko dira.

Bigarren oreka eskuinera desplazatuta dago, eta, honetan ere, oreka-konstantearen balioa handiagotu egiten da tenperaturarekin. Hala ere, $NO_2$-aren formazioa mekanismo konplexu baten bidez gertatzen da, hots, 3. ordenako zinetika global baten bidez:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k[O_2][NO]^2 \qquad (2.5)$$

eta itxurazko aktibazio-energia negatiboa da; beraz, tenperatura altuetan, $NO_2$-aren formazio-abiadura minimoa da. Baldintza oso berezietan salbu, errekuntza-prozesuetan sorturiko NO-aren % 10 soilik transformatzen da $NO_2$-tan, hozte- eta diluzio-prozesuetan.

Ondoko kapituluetan aztertuko denez, NO-aren eta $NO_2$-aren paperak erabakitzaileak dira troposferako kimikan, zeren eta, oxidazio-sekuentzietan, tarteko erreaktibo moduan aritzen baitira, eta beraien arteko interkonbertsioa oso bizkor gertazen baita, eta horregatik biak, $NO_x$ moduan, elkartuta tratatzen dira.

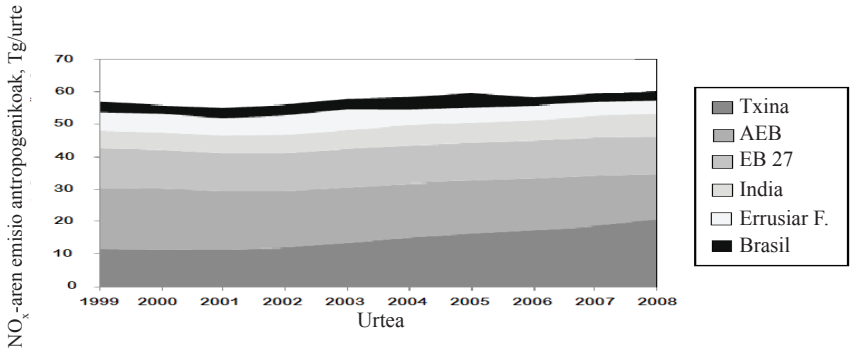
2.4. taulan emisio-iturri natural garrantzitsuenak adierazten dira. Bertan sartu dira bi egilek oraintsu egindako lan kritikoetan ematen diren balioak, gai honen gainean argitaratutako estimazio desberdinekin, argitu egiten dutenak jadanik

iruzkindu diren estimazio globaletan agertzen diren ziurgabetasunak. Adierazi egin behar da ezen, nahiz eta iturri natural gisan biomasaren errekuntza inkluditu den, soilik frakzio bat dela jatorri naturalekoa (% 40, gutxi gorabehera), zeren eta enparaua gizakiak eragindako errekuntzetatik baitator. Taula horretan ematen diren datuei gehitzen bazaizkie erregai fosilen errekuntzatik datozen jatorri antropogeniko 20 Tg/urte-ak, Cantrell-en arabera, edota Ehhalt-ek jatorri berarentzat ematen dituen 21 Tg/urte-ak, gehi hegazkinen 0,45 Tg-ak —horiek atal desberdin batean kontsideratzen ditu, zeren eta nagusiki troposfera askean (8-12 km) askatzen baitira—, guztira lortzen diren emaitza totalak 46 Tg N/urte edo 45 Tg N/urte dira, Cantrell-en edo Ehhalt-en arabera, hurrenez hurren, eta horietatik gutxi gorabehera % 60k jatorri antropogenikoa du. Berriro hemen, aurreko atalean beste kontaminatzaile primarioetatik datorren CO-arekin gertatu den moduan, ez litzateke hartu behar $NO_x$ kontaminatzaile primarioaren iturritzat $NH_3$ kontaminatzaile primarioaren oxidazioa, zeren oxidazio hori troposferan gertatzen baita.

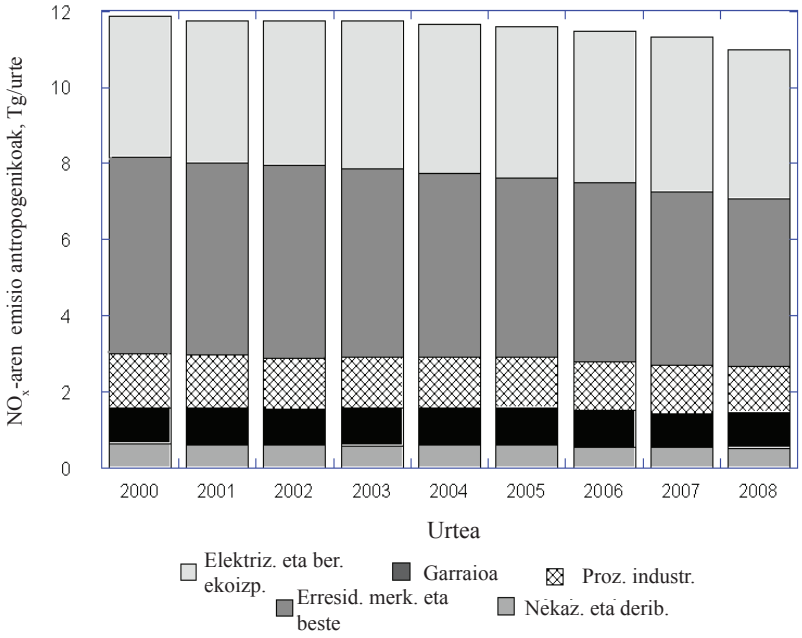
**2.4. taula. Iturri naturaletatik datorren $NO_x$-aren urteko emisioak (Tg N/urte).**

| Iturria | Estimazioak (Ehhalt, 1999) | (Cantrell,1999) |
|---|---|---|
| Tximistak (ekaitzak) | 7 ± 3 | 8(2–200) |
| Injekzio estratosferikoa | 0,15 ± 0,05 | 0,05(0–1) |
| Amoniakoaren oxidazioa | 3 ± 1 | 1(0–2) |
| Biomasaren erreketa | 7,5 ± 3,5 | 6(2–40) |
| Lurzoruetatik egotzia | 5,5 ± 2,2 | 10(4–22) |
| Ozeanoetatik egotzia | | 1(0–2) |
| GUZTIRA | 24 | 26 |

Jadanik aipatu den moduan, $NO_x$-aren emisio-iturri garrantzitsuenak erregai fosilen errekuntzarekin erlazionatutakoak dira. 2.7. irudian ematen dira erresuma emisore handienak, 2008an (nagusiki, garapen bortitzean dauden erresumak); eta III. ilustrazioan, mapa globala ematen da. Halaber, 2.8. irudian ematen dira EB 27ko iturri antropogeniko nagusiak. Hain zuzen, eta iragarrita zegoen moduan, erregai fosilen errekuntza da nolabaiteko garrantzia duen iturri bakarra, baina oraingo honetan ez dira iturri estazionarioak —hala nola zentral energia-sortzaileak— emisore handienak, baizik eta iturri higikorrak, lur gaineko, itsasoko edo aireko garraioan dihardutenak. Hemen ere, $SO_2$-arekin gertatzen den moduan, nazioarteko itsas trafikoaren kausaz emititzen den $NO_x$-a hirugarren tokian dago, soilik Txinaren eta AEBren atzean, bi horiek baitira erresuma egozle handienak.




**2.7. irudia. 2008an, $NO_x$-aren nazio emisore handienak direnen emisio antropogenikoak, urteko (Edgar, 2011), egokitua.**




**2.8. irudia. $NO_x$-aren emisioaren iturri antropogeniko nagusiak, EB 27an (Edgar, 2011), egokitua.**

$NO_x$-aren erreaktibitatea, troposferan, altua da, eta, jadanik gorago adierazi den moduan, karbonodun konposatuen oxidazio-prozesuetan parte hartzen dute, $HNO_3$-raino oxidatuz, berau baita haren hustubide nagusia. Erreaktibitate altuaren kausaz, troposferan duen egonaldi-denbora laburra da, bat eta lau egunen artekoa, eta horrek eragozten du haren nahaste bertikala eta horizontala; horregatik muga-geruzako kontzentrazioak iturrietako kontzentrazioekin moldatuta datoz, eta,

konkretuki, kontzentrazioak, inguru ez-kontaminatuetan, hala nola Ozeano Pazifikoan edo Alaskan, zenbait ppt-takoak dira, ppb batzuetaraino irits daitezke landa-inguruetan, eta ehunetan zenbait ppb-taraino hiri-inguruetan.

$NO_x$-aren kontzentrazioek ere izaera estazionala erakusten dute, eta balio maximoak neguan agertzen dira, arrazoiak hauek izanik:

*a)* Neguan maximoa baita erregai fosilak erretzen dituzten iturrien aktibitatea.

*b)* Txikiagoa baita OH erradikalek eragindako oxidazio-abiadura (tenperatura baxuagoa baita).

*c)* Neguan muga-geruza meharragoa baita, eta beraz, $NO_x$-aren moduko kontaminatzaileak gutxiago diluitzen dira.

Halaber, gradiente bertikalak behatu dira, altuerarekiko aldakuntza C letraren formakoa izanik. Gainazalen hurbilean (iturrien hurbilean) balioak altuak dira, are handiagoak emisioak intentsuagoak diren heinean, eta altuerarekin gutxituz doaz. Troposfera askean kontzentrazioa handiagotzen hasten da, eta troposfera garaian balio maximoa lortzen du, ziur aski ondoko arrazoien kausaz: estratosferatiko injekzioa, $NO_x$-aren iturria diren tximistek troposfera garaian dute intentsitate maximoa, eta altuera horietan $NO_x$-en bizitza-denbora luzatu egiten da.

### *2.7. AMONIAKOA, $NH_3$-A*

Azken hamar-hamabost urteotan bakarrik eman zaio merezi duen arreta troposferako kimikan eta kontaminazioak eragindako arazoetan amoniakoak jokatzen duen paper garrantzitsuari. Eta garrantzitsua da zeren, lehen eta behin, izaera basikoa duen kontaminatzaile ia bakarra baita, $SO_2$-aren eta $NO_x$-aren oxidazioaren ondorioz sortutako azido sulfurikoaren eta azido nitrikoaren atal handi bat neutralizatu egiten duelako. Bigarren, amonio ioi-formaren pean, aerosolen osagai garrantzitsua izatera pasatzen da, hurrengo atal batean aipatuko den moduan, eta berotegi-efektuan intziditzen du. Amaitzeko, eta euri azidoen kapituluan aipatuko den moduan, nahiz eta amoniakoa basikoa izan, sistemen azidifikazioan eragin dezake, eta Galloway-k adierazten duen moduan (Galloway, 1995), «amoniakoaren emisio globalen magnitudea, potentzialki, azidifikatzaileagoa da $SO_2$-arena eta $NO_x$-arenak baino». Amoniakoak, gainera, parte har dezake lur-sistemen eta sistema akuatikoen eutrofizazioan.

2.2. taulan ikus daitekeenez, atmosferara egotzitako N kantitatea, $NH_3$ forma erreduzituaren itxuran, forma oxidatuen itxuran (nitrogenoaren oxidoak) egotzitakoaren analogoa da, baina oraingo honetan ez dira egozle handienak energia gehien kontsumitzen duten erresumak, baizik eta orain emisio-iturri nagusiena elikagaien produkzioarekin lotuta dago, eta populazio-dentsitate altuena duten erresumak dira $NH_3$ gehien emititzen dutenak. Gutxi gorabehera, 2008ko $NH_3$-aren

emisioen erdiaren jatorria (Edgar, 2011) Asia izan zen (% 46), gero Afrika (% 17), Europa —Errusiar Federakuntza eta Turkia barne— (% 15), Latinoamerika (% 12) eta Ipar Amerika —Kanada eta AEB— (% 8,5); eta azken urteotan nitrogenoaren kontsumoa areagotu egin da. Horrela, 10 urtean (1995-2005) laboreen ekoizpena 1897 milioi tonatik 2270 milioi tonara pasatu da; okelarena, 200 milioi tonatik 207 milioi tonara; eta horri gehitu behar zaio bioerregaien ekoizpenerako laborantza intentsiboaren abiatzea; horrek guztiorrek nitrogenoaren kontsumoa 156 Tg N/urte-tik 187 Tg N/urte-ra igo du (Galloway *et al.,* 2008). Atmosferako $NH_3$-aren iturri antropogeniko nagusienaren jatorria abelazkuntza da 2.5. taulan ikus daitekeen moduan. Okelaren ekoizpena oso efizientzia gutxikoa da N-arekiko, zeren eta bazkan dagoen nitrogeno gehiena iraizkinetan egozten da, eta soilik frakzio txiki bat (~% 20) gordetzen da esnean edo okelan (van Vuuren eta Meijs, 1987). Nitrogenoa iraizten da urearen formaren pean eta nitrogenoaren beste forma organikoen pean, eta horiek, hidrolisi mikrobiarren bidez, ondoko hauek bilakatzen dira:

$$CO(NH_2)_2 + 3\,H_2O \xrightarrow{\text{ureasa}} 2\,NH_4^+ + HCO_3^- + OH^- \qquad (2.6)$$

eta lortzen den $NH_4^+$-a amoniakoarekin orekan dago, ur-disoluzioan:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \qquad (2.7)$$

**2.5. taula. $NH_3$-aren urteko emisioak (Tg N/urte) (Bouwman *et al.*, 1997).**

| **Naturalak** | | **Antropogenikoak** | |
|---|---|---|---|
| Iturria | Tg N/urte | Iturria | Tg N/urte |
| Basa-animalien iraizkinak | 0,1 | Etxe-animalien iraizkinak | 21,6 |
| Ekosistema naturalen lurzoruak | 2,4 | Ongarri sintetikoen erabilera | 9,0 |
| Ozeanoak | 8,2 | Nekazaritzako hondarren eta biofuelaren erreketa | 2,7 |
| Biomasaren erreketa ekosistema naturaletan | 3,2 | Erregai fosilen erreketa eta prozesu industrialak | 0,3 |
| | | Gizakiaren eta konpainiako animalien iraizkinak | 2,6 |
| | | Uztak eta haien deskonposaketa | 3,6 |
| GUZTIRA | 13,9 | GUZTIRA | 39,8 |

Disoluzio amoniakal horietatik atmosferara doan $NH_3$-aren emisioa haien kontzentrazioaren, tenperaturaren eta pH-aren funtzio da, baita ere hondar akuosoak edo iraizkinak daudeneko lurzoruaren aldameneko aire-geruzaren hezetasunaren eta $NH_3$-aren kontzentrazioaren funtzio. Garrantziaren araberako bigarren iturria, hura ere antropogenikoa, ongarri sintetikoek pairatzen duten $NH_3$-aren galera da: hura ongarri motaren funtzio da, lurrazalaren funtzio, egoera meteorologikoen funtzio eta nekazaritza-jardunbidearen funtzio. Globalki, hirugarren amoniako-iturria ozeanoak dira: ziur aski zooplanktonaren metabolismoaren ondorioz edo/eta materia organikoaren deskonposizioaren ondorioz eta nutrienteen askapenaren ondorioz (ikus 10. eta 11. kapituluak).

Emisio-faktoreen gainean, 2.6. taulan adierazten dira Bouwman-ek emisio-iturri nagusienentzat proposatutakoak. Abelburu-faktoreak era konparatibo batean ematen dira giza emisioekin: konkretuki, abelburu batek adina amoniako kantitatea egotziko lukeen pertsona kopurua adierazten da, zeren eta gizakiak amoniakoa egozten baitu arnasketaren, izerdiaren eta iraizketaren prozesu metabolikoetan. Elikatze- eta osasun-ohiturak oso desberdinak dira giza komunitate batetik bestera, baina Bouman-ek esleitzen du 0,5 kg/(pertsona·urte) batez besteko faktorea. Ongarri sintetikoen emisio-faktoreen gainean, taulan ematen diren balioek erakusten dute ongarriaren nitrogeno-edukiaren %-aren galera, amoniakoaren formaren pean.

Amoniakoaren atmosferako kontzentrazioek aldakortasun espazial eta tenporal handiak dauzkate (Kohlman eta Poppe, 1999): balioak 50 ppt baino txikiagoak dira iturrietatik eskualde urrunenetan, eta hiru magnitude-ordena altuagoetara iristen dira nekazaritza-iturrietatik hurbilean edo hiriguneetan edo trafiko intentsua duten autobideen hurbilean, non gaindi baitaiteke (Kirchner *et al.,* 2002) Osasunaren Mundu Erakundeak (OME) landaredia zaintzeko kontseilatutako urteko batez besteko kontzentrazioaren muga-balioa (800 $\mu g \cdot m^{-3}$). Aldakortasun tenporalaren gainean, badirudi askoz handiagoak direla udan neguan baino (Fern, 1998), eta egunez gauez baino. Atmosferako $NH_3$-aren hustubide nagusia aerosolek barnean daukaten azido sulfurikoarekin gertatzen den neutralizazio-erreakzio heterogeneoa da, eta neurri askoz txikiagoan azido nitrikoarekin duena; galera heterogeneo horiekiko bizitza-denbora ordu gutxi batzuetakoa da. Halaber, hidroxilo erradikalek ere oxidatzen dute, nahiz eta haien ohiko kontzentraziorako, $[OH] = 1{,}0 \times 10^6$ molekula$\cdot cm^{-3}$, ondorioztatzen den bizitza-denbora 72 egunekoa izan, eta atmosferan desagertzen den $NH_3$ guztitik soilik % 4 desagertzen da mekanismo horren bidez (Dentener eta Crutzer, 1994). Nahiz eta erreakzio hori garrantzi gutxikoa izan amoniakoaren balantze globalarekiko, esan behar da baduela berebiziko garrantzia $N_2O$-aren eta $NO_x$-aren iturri gisan (ikus 2.4. taulan eta aurreko atalean eginiko iruzkinak).

**2.6. taula. $NH_3$-aren emisio-faktoreak, bi iturri nagusietan (Bouwman *et al.,* 1997), egokitua.**

| Ganadu-buru baten pertsona kopuru baliokidea | | Ongarri sintetikoen N-galera, %-an ($NH_3$-aren forman) | |
|---|---|---|---|
| **Animalia** | **Pertsona kop.** | **Ongarria** | **%** |
| Esne-behia | 38[a] (57)[c] | Urea | 20 |
| Gamelua | 21 | Amonio sulfatoa | 8 |
| Bufaloa | 17 | Amonio nitratoa | 2 |
| Zaldia | 16 (16) | Amonio bikarbonatoa (Txina) | 25 [b] |
| Txerria | 8 | Monoamonio fosfatoa | 2 |
| Ardia | 1,6 (2,7) | Diamonio fosfatoa | 5 |
| Etxe-hegaztia | 0,4 (0,6-1,8) | Beste ongarri nitro-fosforatuak | 3 |

[a] eta [b] : bi emisio-faktoreren batez bestekoak dira; lehen kasuan, behiak zein erresumatan dauden; eta bigarren kasuan, ongarriaren aplikazioaren zona klimatikoaren arabera.

[c] Parentesi arteko balioa eta balio enparauak UNECEren Amoniakoan Aditu Taldearen estimazioak dira (van der Hoek, 1999).

### *2.8. KONPOSATU ORGANIKO LURRUNKORRAK (KOL)*

Kershaw-ek adierazten duen moduan, nahiz eta KOL (Konposatu Organiko Lurrunkorrak) siglaren esangurak argia dirudien arren, ez da hain berehalakoa haien emisioak erregulatu nahi direnean, zeren erregulazio adina definizio baitaude (Kershaw, 1998). Horrela, AEBko definizio erregulatzailearen arabera, zera adierazten baita, «atmosferako erreakzio fotokimikoetan parte hartzen duen edozein konposatu organiko, salbu eta, EPAren arabera, erreaktibitate fotokimiko arbuiagarria duten konposatuak». Australiako Pinturak Onartzeko Eskemaren arabera (Australian Paint Approval Scheme) honela definitzen dira: «Konposatu organikoak, haien bapore-presioa, 21 °C-an, 0,01 mmHg baino altuagoa dena, eta haien irakite-puntua 250 °C baino baxuagoa dena». Eskuarki onartutako definizioa ondoko hau da: «Konposatu organikoak, haien bapore-presioa, 20 °C-an (293,15 K) 760 torr baino baxuagoa dena (1 atm = 760 torr = 101.325 Pa), eta 1 torr (0,13 kPa) baino altuagoa dena».

Emandako definizio zurrun horrek kanpoan utziko lituzke konposatu organiko lurrunkor asko, hala nola pisu molekular baxuko alkanoak; eta kanpoan utziko lituzke ere oso lurrunkortasun gutxikoak diren batzuk, baina atmosferan, gas gisan, presente daudenak. Testuliburu honetan, KOLSM sigla erabiliko da zentzu zabal batean, ez erregulatzaile, eta haren pean sartuko dira karbonodun konposatuak, salbu eta CO-a —jadanik aztertuta dagoena— eta $CO_2$-a eta $CH_4$-a —berotegi-efektuaren erantzule direnak, eta haien emisioen eta iturrien azterketa, dagokion kapitulura arte atzeratuko dena—. Halaber, halokarbonoak ere salbuesten dira, zeren eta, alde batetik, troposferan duten erreaktibitatea txikia baita, eta, bestetik, haien presentziak estratosferako kimikan duen ondorioa larria baita: beraien azterketa estratosferako ozonoaz aritzen den kapitulura arte atzeratzen da.

KOLSMen artean, atmosferan presentzia handiena duten espezieak hidrokarburoak dira, bai alifatiko saturatuak eta etilenikoak, bai aromatikoak, baina presente daude, halaber, espezie oxigenatuak, hala nola zetonak, aldehidoak, alkoholak, azidoak, eta abar; horrela atmosferan milaka konposatu identifikatu dira, nahiz eta, zorionez, soilik gutxi batzuk dauden —edo emititzen dira— kantitate behagarrietan. Pinu-basoekin, loreekin, edo belar moztu berriarekin erlazionaturiko usain gozo atseginak adierazten du landareen aldetik emititzen diren konposatu organiko lurrunkorren presentzia. Emisio horiek dira Konposatu Organiko Lurrunkorren (KOL) lehen emisio-iturria. Landareek egotziriko emisioen artean nabaritzekoak dira: isoprenoa; monoterpenoak (hidrokarburo multzo bat, zeinaren formula orokorra $C_{10}H_{15}$ baita, eta egotzienak hauek baitira: pinenoak, mirtzenoa, limonenoa, $\Delta^3$-karenoa...); seskiterpenoak ($C_{15}H_{24}$ formula duten hidrokarburoak), eta beste KOL erreaktibo batzuk, hala nola azetaldehidoa, 2-metil-3-butenola; eta erreaktibitate gutxiagoko beste batzuk, hala nola metanola, etanola, azido formikoa, azido azetikoa eta azetona. 2.7. taulan ematen dira KOLen emisio naturalak. Ikusten denez isoprenoa da kantitate handienean emititzen dena, haren kontribuzioa KOLen emisioen herenaren ingurua izanik (metanoaren antzera). Isoprenoaren emisioaren

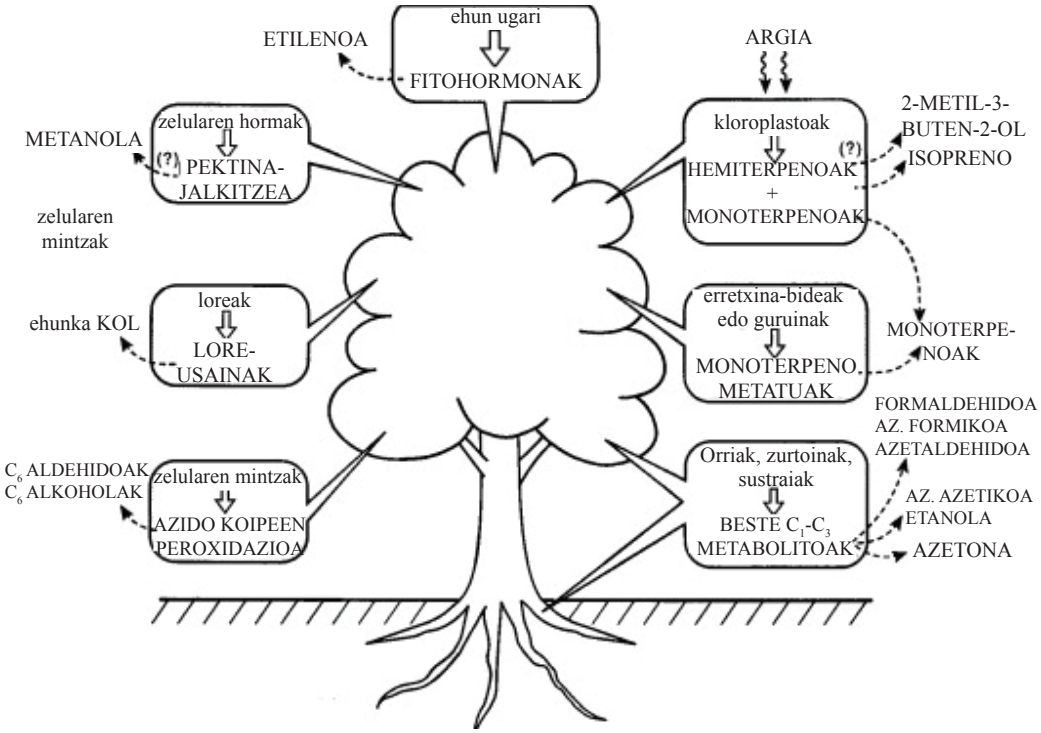
% 90 baino gehiago zuhaitzen orrietatik dator: haritzak, makalak, orri zabaleko zuhaitz tropikalak, eta hainbat zuhaixka; iturri minoritarioen artean hauek daude: mikrobioak, animaliak (gizakia barne), eta zenbait organismo akuatiko (Guenther *et al.,* 2006). Isoprenoaren emisioa —orriak estres abiotikotik zaintzeko moldaketa dela ematen du— fotosintesiarekin erlazionatuta dagoela ematen du (emisio-abiadura tenperaturarekin eta erradiazioaren intentsitatearekin areagotzen da), horregatik izaera estazionala du, eta maximoak ematen dira eguerdian eta udan. Monoterpenoen egozle handienak koniferoak dira, eta eskualde batzuetan konposatu horien emisioak isoprenoen emisioekin konparagarriak izan daitezke, eta gainditzeraino irits daitezke. Horrela ikusi izan da Europako eskualde mediterraneoetan eta borealetan oraintsu egindako landa-ikerketetan. Terpenoen artean, α-pinenoa ubikuoa da, eta sarri bera da proportzio altuenean emititzen dena; eta horrela izanik, aipatutako eskualdeetan, berak bakarrik gainditzen ditu isoprenoaren emisioak (Noziere *et al.,* 1999). Gaur egun ongi xamar ezagutzen dira landareetako KOLen formazio-mekanismoak, prozesu fisiologiko desberdinen produktuak.

**2.7. taula. Iturri naturaletako KOLen emisioak, Tg C/urte-tan.**

| Iturria | Isoprenoa | Monoterpenoak | Beste KOL batzuk, erreaktiboak[a] | Beste KOL batzuk, gutxi erreaktiboak |
|---|---|---|---|---|
| Landareen emisioak | 499[a]; 600[b]; 516[c] | 126[a]; 91[c]; 117[d] | 255 | 255 |
| Ozeanoak | 1-10[e] | | 2,5 | 2,5 |
| Besteak | 4[a] | 1[a] | 2 | 2 |

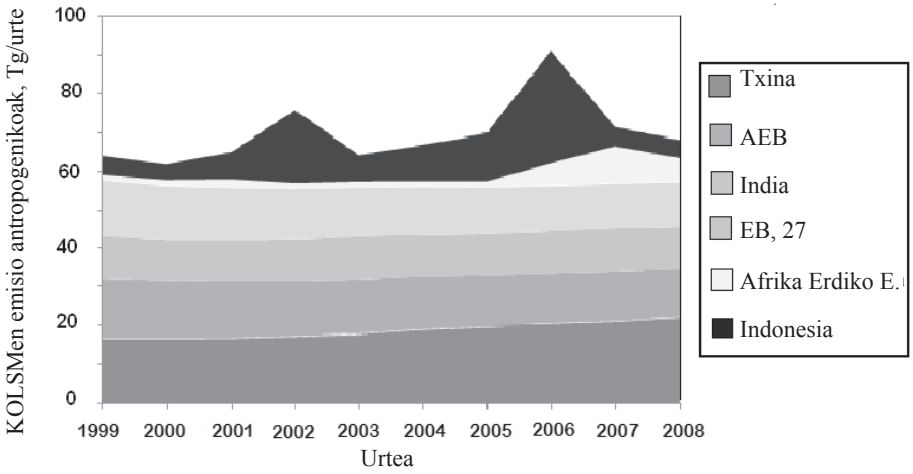
[a](Guenther *et al.,* 1995); [b](Guenther *et al.,* 2006); [c](Arneth *et al.,* 2008); [d](Lathiere *et al.,* 2006); [e](Shaw *et al.,* 2010).

2.9. irudian, eta argibide gisan, «KOLen arbola» bat erakusten da, non adierazten baitira KOLak formatzen direneko landareen ehun eta konpartimentu probableenak. Gorago aipatu denez, eta horrela ohartarazi da 2.7. taulan, isopreno eta terpenoez gain, kantitate behagarritan egozten dira beste KOL batzuk, batzuk erreaktiboak direnak eta beste batzuk hain erreaktibo ez direnak. Erreaktibitate hori aipatzen denean, adierazi nahi da atmosferan duten erreaktibitatea, batez besteko bizitza-denbora egun bat baino gutxiagokoa edo gehiagokoa denean, hurrenez hurren. KOL horien emisioaren adibide moduan, landareen espezie desberdinek emititzen dituzten metanol kantitatea eta azetona kantitatea 117 Tg C/urte eta 42 Tg C/urte direla, hurrenez hurren, kalkulatu da (Lathiere *et al.,* 2006). Ozeanoak dira beste emisio-iturri natural bat, baina orrietako emisioetatik urrun, eta kantitate handienean emititzen diren espezieak etanoa eta propanoa, eta etilenoa eta propilenoa dira. Ohartarazi behar da dimetil sulfuroa ez dela KOL gisan kontuan hartzen, ozeanoetako fitoplanktonak kantitate hautemangarrian emititzen duena; kontuan hartzen da $SO_2$-aren iturri moduan, dimetil sulfuroa, atmosferan, $SO_2$ bilakatzen baita. Emititzen den dimetil sulfuroaren kantitateak 15-30 Tg C/urte direla estimatzen da (Fall, 1999).

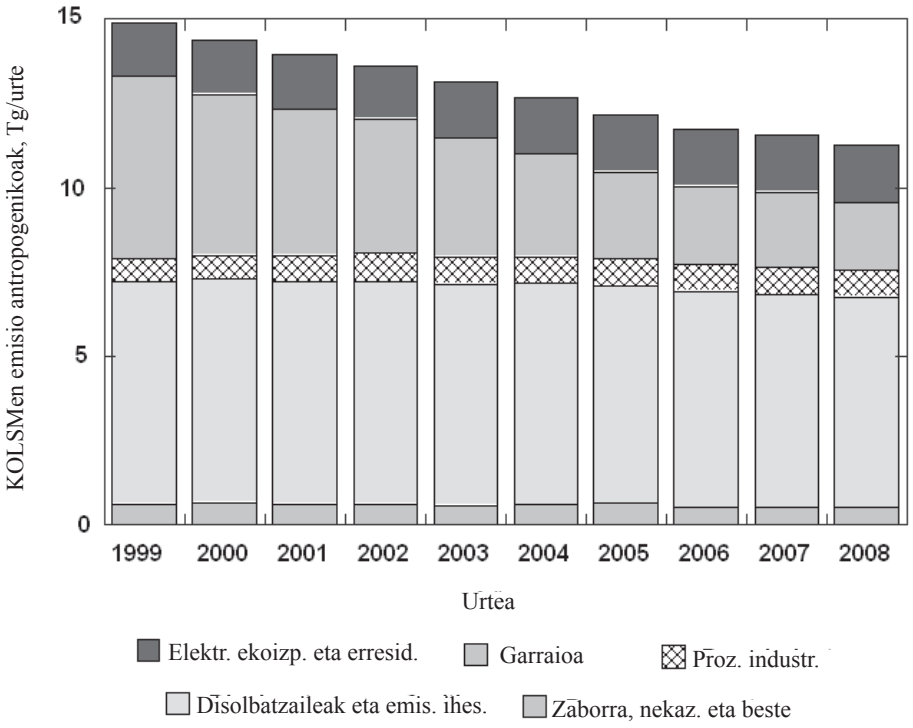



**2.9. irudia. Arbola, KOL oso desberdinen emisio-ahalmena erakutsiz (Fall, 1999), egokitua.**

2.2. taulan emandako estimazioetatik ondorioztatzen da giza aktibitateek soilik emititzen dutela KOLSM guztien % 10. 2.10. irudian ematen dira emisore handienak diren nazioen emisio antropogenikoak, 2008an, eta 2.11. irudian ematen dira EBko emisio antropogenikoen iturri nagusiak, erregai likidoen eta disolbatzaileen kontsumoarekin eta manipulazioarekin erlazionatuak; eta V. ilustrazioan ematen da KOLSMen emisioen intentsitatea maila global batean, erregai fosilen errekuntzatik eta prozesu industrialetatik deribatuak.



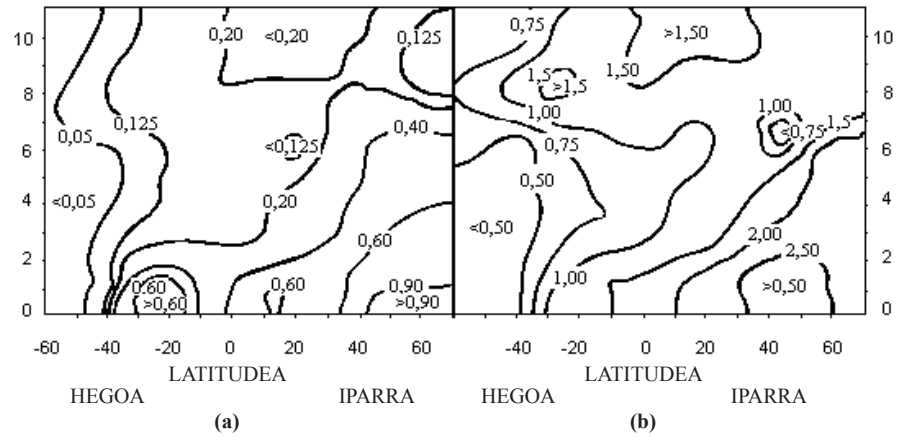

**2.10. irudia. 2008ko emisio gehieneko nazioen KOLSMen urteko emisio antropogenikoak (Edgar, 2011), egokitua.**




**2.11. irudia. KOLSMen emisio antropogenikoen iturri nagusiak, EB 27an (Edgar, 2011), egokitua.**

Atmosferan dauden KOLSMen kalitatea eta kantitatea oso aldakorrak dira, geografikoki zein tenporalki, eta hori gertatzen da, lehen eta behin, bai iturrien aniztasunagatik, bai emisioen arteko desberdintasunengatik; eta bigarren, KOLSM anitzek duten bizitza-denbora ezberdinengatik. Horrela, KOLSM natural ugarienen troposferako bizitza-denborak ordu gutxi batzuetakoak diren artean (2-4 ordu monoterpenoen kasuan, 3-5 ordu isoprenoaren kasuan), egun bat baino gutxiagokoak dira beste KOL erreaktiboen kasu orokorrean, eta egun bat baino gehiagokoak erreaktibitate gutxiagokoen kasuan. Horregatik, hain zuzen, isoprenoa eta monoterpenoak, bizitza-denbora hain laburrak dituztenez, kontzentrazio hautemangarrietan agertuko dira, atmosferan, soilik beren iturrien hurbiltasunean. Horrela, isoprenoarentzat neurtu dira zenbait ppb-tako kontzentrazioak Amazoniako oihanaren gainean eta 30 ppb-rainoko kontzentrazioak AEBko haritz-basoen gainean (Ehhalt, 1999). Soilik bizitza-denbora luzeko KOLek dute denbora nahikoa barreiatzeko, iturrietatik urruntzeko eta troposferan dispertsatzeko. Testuinguru honetan, nahiko ondo ezagutzen dira hidrokarburoen distribuzio globalak, hala nola etanoarena (bizitza-denbora luzeena duen hidrokarburoa), propanoarena eta azetilenoarena; eta nahiko ondo ezagutzen dira ere haien aldakuntza estazionalak eta latitudinalak.

2.12. irudian, eta adibide gisan, azetilenoaren eta etanoaren profil bertikalak eta latitudinalak ematen dira, TROPOZ II kanpaina aereoaren zehar lortutakoak (1991ko urtarrilean zehar egindako hegaldiak), ekialdeko meridianoen eskualdean (hots, Hego Amerikako ekialdeko kostaldetik Afrikako eta Europako mendebaldeko kostaldeetara). Irudian ikusten denez, gradiente hemisferiko bat agertzen da (kontzentrazioak handiagoak dira Ipar hemisferioan Hego hemisferioan baino), eta goi-troposferan hidrokarburoen kantitate atzemangarriak mantentzen dira, batez ere alkanoen kasuan; kontu hori ez da era asegarrian azaldu. KOLSMen ingurugiroko kontzentrazioen analisia korapilatsua da, presente dauden espezieak ugariak baitira, eta haien funtzionalitatea anitza baita.




**2.12. irudia. (a) azetilenoaren eta (b) etanoaren banaketa bidimentsionalak, ppb-tan, TROPOZ II kanpainan lortuta (Boissard *et al.,* 1996), berregokitua.**

**2.8. taula. Zenbait KOLSMren ingurumeneko kontzentrazio ohikoak, ppb-tan.**

| Konposatua | Hiri-ingurua[a] | Inguru landakoa eta suburbanoa[a] | Urruneko ingurua[a] | Izaña[b] (Kanariak) | Inguru industriala[c] (Xalostoc) |
|---|---|---|---|---|---|
| Etano | 0,6–29 | 0,4–4 | 0,4–2 | 0,675 | 42±16 |
| Propano | 0,4–221 | 0,2–2 | 0,04–0,9 | 0,115 | 180±62 |
| *n*-butano | 0,02–96 | 0,1–1 | 0,1–0,75 | 0,022 | 72±25 |
| *iso*-butano | 0,3–45 | 0,04–0,6 | 0,003–0,2 | 0,033 | 27±9 |
| *n*-pentano | 0,7–67 | 0,07–0,4 | 0,007–0,19 | | 9,4±4,6 |
| *i*-pentano | 2–90 | 0,1–0,6 | 0,008–0,2 | | 32±13 |
| *n*-hexano | | | | | 12±4 |
| *n*-heptano | | | | | 2,2±0,8 |
| Eteno | 0,7–168 | 0,1–3 | 0,007–0,4 | 0,035 | 32±12 |
| Propeno | 0,1–39 | 0,02–2 | 0,02–0,2 | 0,007 | 11±5 |
| Butenoen batura | 0,1–29 | 0,008–0,26 | 0,005–0,038 | | |
| Pentenoen batura | | | | | |
| Azetileno | 0,7–44 | 0,1–3 | 0,01–0,7 | 0,065 | 16±7 |
| Bentzeno | 0,9–26 | 0,1–0,6 | 0,008–0,2 | 0,030 | 6±2 |
| Tolueno | 2–39 | 0,05–0,8 | 0,01–0,25 | 0,040 | 30±7 |
| Xilenoen batura | 0,3–36 | 0,02–0,32 | 0,001–0,28 | | 15,4±4,7 |
| 1,3-butadieno | 0,1–6 | 0,03–0,6 | 0,02–0,13 | | |
| Isopreno | 0,1–2 | 0,005–5,5 | | | 0,3±0,2 |
| Az. formiko | 1–10 | 0,3–3 | | | |
| Az. azetiko | | 0,5–2 | | | |
| Metanol | 1–20 | | | | |
| Etanol | | 0,1–1 | | | |
| Formaldehido | 1–60 | 0,1–10 | 0,3–2 | | |
| Azetaldehido | 1–18 | 0,1–4 | 0,1–1 | | |
| Propanal | 0,1–3 | 0,004–0,2 | 0–0,2 | | |
| Azetona | 0,2–9 | 0,2–8 | 0–1 | | |
| Butanona | 0,1–1 | | 0,001–0,5 | | |

[a]Zenbait erreferentzia, hemen aipatuak (Finlayson-Pitts eta Pitts, 2000);
[b](Derwent, 1995); [c] (Velasco *et al.,* 2007).

Eskuarki, proportzio handienean dauden konposatuak hidrokarburoak dira, are sarriago haien katea laburragoa denean (erreaktibitate gutxiagoa), eta normala da, esaterako, hiri bateko lagin batean, kontzentrazio altueneko 20-25 konposatuen artean soilik bi edo hiru konposatu oxigenatu topatzea, eta haien kontribuzioa % 90 inguru izatea. Atal hau amaitzeko, 2.8. taulan era oso zabal batean laburbiltzen dira zenbait KOLSMren ohiko kontzentrazio atmosferikoak, hiru inguru estandarretan: hirikoan, landakoan eta urrunekoan. Taulan barneratu dira Izañan (Kanariar uharteak) neurtutako urteko batez besteko balioak, toki hori urruneko itsas inguru baten prototipoa baita; eta halaber barneratu dira industriagune batean, Xalostoc-en (Mexikoko Haranean) puntako orduetan (6-9, a.m.) eta 2002ko eta 2003ko MCMA landa-kanpainetan lortutako batez besteko balioak. Taulan ez dira sartzen kate luzeko konposatuak, zeren, taulatik bertatik ondorioztatzen den moduan, haien kontzentrazioak asko gutxitzen dira karbono atomoen kopuruarekin. Taulan ematen

diren datuetatik hainbat ondorio atera daitezke; hala ere, soilik azpimarratuko da KOLSMek hiri-kontaminazioan duten eragin handia, ihes-hodietatik askatzen diren hondar-hidrokarburoen kausaz: etanoa, etilenoa, propanoa eta azetilenoa. Halaber, ibilgailuetan beste erregairen bat erabiltzen denean, —esaterako etanola, Brasilen kasuan— errekuntzaren hondar-gasek haien kontzentrazio atmosferikoa areagotu egiten dute, hamarreko ppb batzuk izatera iristeraino: Porto Alegren, 68 ppb (Grosjean *et al.,* 1998).

### *2.9. PARTIKULAK*

Orain arte azterturako kontaminatzaile primario guztiak gaseosoak ziren edo/eta egoera gaseosoan zeuden atmosferan. Azken horretan presente daude, halaber, batzuetan kantitate handietan, partikula solidoak eta tanta likidoak, eta horiek, batzuetan, era kolektibo batean, **aerosol** izena hartzen dute. Jadanik lehen paragrafo honetan agertzen zaigu ezaugarri bat, zeinarekin topo egingo dugun aerosolak aztertzean, hots, heterogeneitatea; eta presente dago bai haien genesian, bai tamainaren eta konposizioaren ezaugarrietan, eta ondorioz, efektu askotan agertuko da. Aerosolak garrantzitsuak dira atmosferako kontaminatzaile primarioen bektore moduan —hala nola $SO_2$-a, $NO_x$-a eta $NH_3$-a, jadanik aztertuta daudenak—, haien eraldaketan, garraioan eta eliminazioan (jalkitzearen bidez); baita beste batzuena ere, hala nola metalak eta KOLak. Aerosolen ikerketaren garrantzia lotuta dago haiek osasun publikoan duten efektu adbertsoekin, eta atmosferako bisibilitatean, ekosistema sentikorretan bai eta klimaren aldaketaren gainean ere dituzten efektuekin.

Gorago aipatzen zenez, heterogeneo izatearen ezaugarria presente agertzen da haien genesian bertan, zeren eta aerosola osatzen duten partikulak etor daitezke atmosferara zuzenean emititu zituzten iturrietatik, eta horrela bazen, partikula horiek kontaminatzaile primarioak izango zitezkeen; edo/eta atmosferan bertan forma daitezke, beste kontaminatzaile gaseosoetatik abiatuta, kondentsazio- eta koagulazio-prozesuetan. Prozesu horiei garrantzia emango zaie 5. kapituluan, zeren eta garrantzitsuak baitira erlazionatzen direlako, beste batzuen artean, nukleazioarekin eta hodeien formazioarekin; eta hidrometeoroekin, azken horiek kontaminatzaileen bektoreak izanik atmosferaren, lurrazalaren eta hidrosferaren artean. Bigarren kasu horretan sortutako partikulek kontaminatzaile sekundario izena har dezakete. Esan behar da jatorri naturala zein antropogenikoa duten iturri primarioak eta sekundarioak daudela. 2.9. taulan erkatu egiten dira zenbait egilek ematen dituzten iturri desberdinetako partikulen urteko emisio globalen estimazioak, eta erabiltzen da haien konposizioan dagoen heterogeneotasuna, zeina aerosolen beste ezaugarri bat den. Taulan behatzen den moduan, iturri naturaletatik datozen partikulen kantitatea 3000 Tg/urte-tan estimatzen da, eta jatorri antropogenikoaren kantitatea 400 Tg/urte-tan. Ozeanoetako gainazaletako itsasoko bitsetan ekoitzitako partikulak osatuta daude ez soilik gatzez, baizik eta itsas organismoetatik datorren materia organikoz

ere. Haizea da partikulak formatzeko beste agente natural bat, bai hark eragindako erosio-prozesuen kausaz, bai lurrazaleko hautsa harrotuz eta atmosferara injektatuz, batzuetan atmosferaren altuera handietaraino. Afrikako desertuetako harea-ekaitzek ere era esanguratsu batean parte hartzen dute Espainiako eta Europako beste nazioetako aerosolen konposizioan (Rodríguez *et al.,* 2001).

**2.9. taula. Partikulen emisioen estimazio desberdinen erkaketa, Tg/urte-tan.**

| **Aerosolaren osagaiak** | Pueschel, 1995 | IPCC, 1995 [a] | Hinds, 1999 [a] | Tamainaren modua [b] |
|---|---|---|---|---|
| NATURALA | | | | |
| **Primarioa** | | | | |
| Itsasoko gatza | 300-2000 | 1300 | 1300 | L |
| Hauts minerala | 100-500 | 1500 | 1500 | N. L |
| Aerosol organiko primarioak / hondar biologikoak | 3-150 | 50 | | L |
| Bolkanoen errautsak | 25-300 | 33 | 30 | L |
| **Sekundarioa** | | | | |
| Gas biogenikoen sulfatoa | 121-452 | 90 | | F |
| $SO_2$ bolkanikoaren sulfatoa | 9 | 12 | } 180 [c] | F |
| $NO_x$-aren nitratoa | 75-700 | 22 | | F/L |
| KOL biogenikoen organikoa | 15-200 | 55 | 60 [d], 18,5[e] | F |
| NATURALA, GUZTIRA | 648-4311 | 3062 | 3000 | |
| ANTROPOGENIKOA | | | | |
| **Primarioak** | | | | |
| Hauts industriala | 167 | 100 | | L/F |
| Biomasaren erreketa | 29-79 | 80 | } 120 | F |
| Kedarra (iturri guztiak) | 24 | 10 | | N. F |
| **Sekundarioak** | | | | |
| $SO_2$-aren sulfatoa | 70-220 | 140 | | F |
| $NO_x$-aren nitratoa | 23-40 | 40 | } 330 [c] | F/L |
| $NH_3$-aren amonioa | 269 | | | |
| KOLen organikoak | 15-90 | 10 | 10 | F |
| ANTROPOGENIKOA, GUZTIRA | 597-882 | 380 | 400 | |
| GUZTIRA | 1245-5193 | 3442 | | |

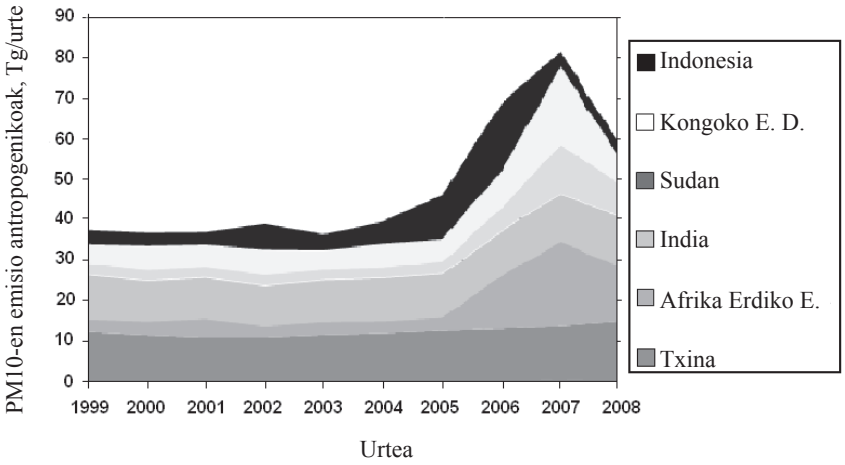
[a] Estimazio hoberena; [b] F=fina , L=lodia , N=nagusiki.
[c] S-aren, $SO_2$-aren, $NO_x$-aren hainbat konposaturen oxidazioa, eta amoniakoaren kaptazioa.
[d] Koagulazioaren bidezko formazioa, batez ere isoprenoena eta monoterpeneoena.
[e] Hidrokarburo biogenikoen oxidazioz (Griffin *et al.,* 1999).

Taulan ikusten denez, hiru dira atmosferako aerosolen iturriak: naturalak, antropogenikoak eta biogenikoak. Lehendabizikoen artean, ozeanoak eta desertuak dira iturri garrantzitsuenak eskala global batean, bolkanoak puntualki eta globalki garrantzitsuak izanik, seguru asko haiek troposferara egiten dituzten injekzioen kausaz. Itsas bitsek atmosferara injektatzen dituzten gatz-partikulak 10.000 Tg/urte-tan estimatzen dira, nahiz eta soilik tamaina txikia dutenak gai izan distantzia luzeetara bidaiatzeko, haizearen abiaduraren arabera, eta soilik frakzio txiki batek du, atmosferan, egonaldi-denbora behagarria. Ozeanoetako aerosolak geografikoki

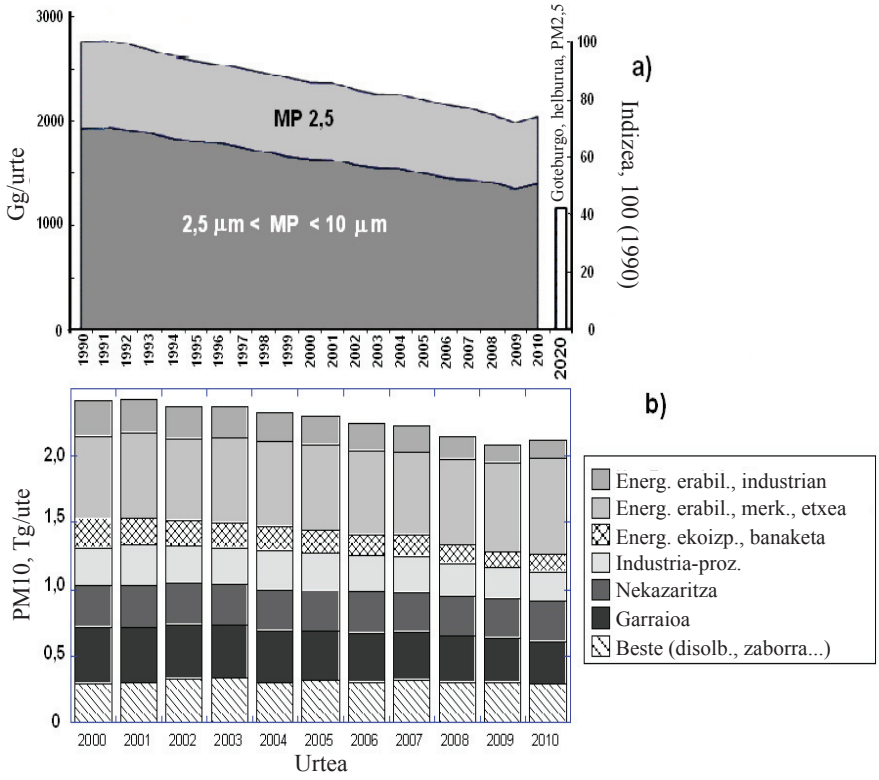
nola hedatzen diren estimatzea zaila da, zeren eta parte hartzen duten hodeiak aritzen baitira bai aerosolen hustubide moduan bai aerosolen iturri moduan. Lehorrean, gatzaren kontzentrazioaren gutxipen bizkorra gertatzen da kostaren distantziarekiko. Kontrara, behatu izan da ezen desertuetako aerosolak garraiatuak direla distantzia handietara ozeanoen gainean, gorago aipatu den moduan eta era grafiko batean 2.16. irudian ikusiko den moduan. Eskala global batean, desertuak partikulen oso iturri garrantzitsuak dira, zeren eta haiek estaltzen baitute Lurraren gainazalaren heren bat, gutxi gorabehera, eta bertan gertatzen dira tenperaturaren muturreko prozesuak (kimikoak) eta mekanikoak, eta horiek oso tamaina txikiko partikulak ematen dituzte, eta distribuzioaren maximoak mikrometro hamarrenetan agertzen dira. Desertuek egiten dituzten aerosol mineralen emisioak itsasoetakoen ordena berekoak dira.

Partikula biogenikoen artean, polena, esporak, landareen eta animalien zatikiak agertzen dira, eta ozeanoak dira, atmosferara injektatzeko unean, mikrobio bideragarrien eta beste mikroorganismoen iturri garrantzitsu bat, itsas bitsen bitartez.

Aerosol antropogenikoen artean sartzen dira nekazaritzan, biomasaren erreketan, industria-jardueretan eta garraioan sortutakoak. Partikulen emisioak kuantifikatzean, bi partikula mota zehazten dira: tamaina 2,5 μm baino txikiagoa duen partikulen materiala (PM2,5) (particulate matter 2,5); eta tamaina 10 μm baino txikiagoa duen partikulen materiala (PM10). Tamainen ezaugarritze zehatz horren arrazoia garrantzitsua da zeren eta soilik tamaina-tarte mugatua duten aerosolak sartu ahal baitira igarobide nasofaringeoetan zehar eta ondoren biriketara sartu, geroago argituko den moduan. VI. ilustrazioan ematen dira PM10-en emisio globalak, eta 2.13. irudian ematen da PM10 partikulen emisioen bilakaera, 2008an emisio handieneko herrietan. Irudian, garapen bortitza duten erresumak agertzea espero daitekeen arren, hala nola Txina eta India, harrigarria da irudi horretan agertzea garapen gutxiko (edo/eta nuluko) erresumak, hala nola Kongoko Errepublika Demokratikoa, Sudan edo/eta Afrika Erdiko Errepublika —azken hori agertu zen jadanik 2.10. irudian KOLSMen emisore bortitz moduan—, eta kasu hauetan garapena ez da emisio bortitzen arrazoia, baizik eta sabanetako eta oihanetako suteak. 2.14. irudian ematen dira Europako PM10-en eta PM2,5-en emisioen XXI. mendeko lehen hamarkadako bilakaerak, EEAren esparruan (EB 27 + Suitza + Islandia + Norvegia + Turkia + Liechtenstein), eta, halaber, Goteburgo-ko protokoloaren arabera partikula horientzat EBk 2020an lortu behar dituen emisio-mugak (ikus §6.13). Irudian ematen dira, halaber, EB 27ak emitituriko PM10-en jatorriak, etxebizitzen energia-iturriak eta merkataritza gailenak izanik.




**2.13. irudia. 2008ko emisio handieneko nazioetako partikulen emisioaren intentsitatea (Edgar, 2011), egokitua.**




**2.14. irudia. Partikulen emisioak Europan. a) Emisioen bilakaera eta Goteburgo-ko muga PM2,5-entzat eta EB 27an; b) PM10-en iturriak (EEA, 2012), egokitua.**

Gorago aipatu denez, partikulen ezaugarri diferentziala heterogeneotasuna da: tamainetan, konposizioan eta formazio-moduan. Jadanik iruzkindu da haien genesiko heterogeneotasuna: partikula primarioak eta sekundarioak, prozesu desberdinetan zehar formatutakoak, eta beherago eta 5. kapituluan jorratuko direnak. Kontaminazio-prozesuekin lotutako lehen propietatea haien tamaina da, zeren aldatu baitaiteke mikrometro ehuneneko batzuetatik (hots, molekula gaseoso konplexuak) mikrometroetara (likido-tanta txiki bat edo harea-partikula bat). Tamaina-heterogeneotasuna agerian agertzen da haren nomenklaturatik bertatik hasita, izendapenak desberdinak izanik aztertzen ari den propietatearen arabera edo/eta egileen arabera, 2.10 taulan erakusten den moduan. Gaur egun, kontaminazioaren gaineko ikerketek lau tamaina-tarte bereizten dituzte: nukleazio-modua, non tamainak 30 nm-rainokoak diren; Aitken partikulak (erradioa 30 nm eta 0,1 μm artean); metatze-modua edo frakzio fina (0,1-1,0 μm: F, 2.9. taulan); eta frakzio lodia (> 1 μm: L, 2.9. taulan). Aerosol primarioetako partikulek tamaina handiena izateko joera dute, batez ere jatorri mekanikoko frakzio lodia nagusi izanik. Aitken partikulen formazioa nukleazioz gertatzen da, eta azken denboretan arreta berezia hartzen hasi dira 3 eta 10 nm arteko partikulak (Busek eta Posfai, 1999).

**2.10. taula. Atmosferako partikulen nomenklatura [a].**

| Nomenklatura | Tamaina-tarteak |
|---|---|
| Meteorologia, Junge-ren arabera | Aitken partikulak: ≈ 1 eta 100 nm artean<br>Partikula handiak: 0,1 eta 1 μm artean<br>Partikula erraldoiak: > 1 μm-etik ≈ 100 μm-ra |
| Whitby-ren arabera | Nukleazio-modua: ≈ 1 eta 100 nm artean<br>Metatze-modua: 0,1 eta 1 μm artean<br>Modu lodia: > 1 μm-etik ≈ 100 μm-ra |
| Gaur egunekoa | Nukleazio-modua: ≈ 1 eta 30 nm artean<br>Aitken partikulak: ≈ 30 eta 100 nm artean<br>Metatze-modua: 0,1 eta 1 μm artean<br>Modu lodia: > 1 μm-etik ≈ 100 μm-ra |
| Tamaina-tarteak, aireko elektrizitatean | Ioi txikiak: ≈ 0,1 nm<br>Ioi handiak: ≈ 0,1-tik 1 nm-era |
| Garrantzitsuak optika atmosferikoan | Gandu-partikulak : ≈ 0,1-tik 1 μm-era |
| Atmosferako kimika eta kontaminazio-ikerketak | ≈ 100 nm-tik, ≈ 10 μm-ra |

[a] (Horvath, 2000)

Aerosolaren konposizioa eta jatorria hainbat direnean, partikula osatzaileen deskripzio zehatza konplexua da, baina ongi onartuta dago hiru distribuzio-funtzio logaritmikoren batuketaren bidez egindako deskripzioa. Jadanik adierazi zenez, aerosola ezaugarritzen ohi da haren kontzentrazioaren bidez: masa (*M*) zati bolumen-unitatea, ohiko unitateak $\mu g \cdot m^{-3}$ izanik, eta esekitako partikulen totala izendatua dena. Hainbat aerosoletan, aldiz, egokiagoa da kontzentrazioa beste era honetara adieraztea:

partikula kopurua, $N$, bolumen-unitateko (eskuarki, $m^{-3}$). Aerosolaren deskripzio osatuenak eskatzen du tamainen distribuzio-funtzioa(k) erabiltzea, eta horiek masan, kopuruan, bolumenean zein azaleran izan daitezke. Tamainen distribuzio-funtzioa, masan, $m(r) = \left( \frac{dM}{dr} \right)$, partikulen masa, d$M$, $m^3$-ko, definitzen du, haien tamainak $[r, r+dr]$ artean dagoenean, ondoko funtzioaren arabera: $dM = m(r)dr = \left( \frac{dM}{dr} \right) dr$. Tamainen distribuzioak, kopuruan, bolumenean zein azaleran, antzera definitzen dira, eta ρ dentsitatea duten partikula esferikoen kasurako, elkarrekin eta masa-distribuzioarekin, ondoko adierazpenen bidez erlazionatuta daude:

$$\left( \frac{dV}{dr} \right) = \frac{4\pi}{3} r^3 \left( \frac{dN}{dr} \right)$$
$$\left( \frac{dS}{dr} \right) = 4\pi r^2 \left( \frac{dN}{dr} \right) \qquad (2.8)$$
$$\left( \frac{dM}{dr} \right) = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho \left( \frac{dN}{dr} \right)$$

Tamainen distribuzioak, masan, tamaina-tarte logaritmikoekin ere defini daitezke, halaber: $\left( \frac{dM}{d\ln r} \right)$. Erradioaren tartea [$r$, $r$ + $dr$] bada, orduan, $d\ln r = \ln(r+dr) - \ln r = \frac{1}{r} dr$ eta tarte horretan dauden partikulen masa, $dM$, honela dator: $dM = \left( \frac{dM}{d\ln r} \right) d\ln r$, eta tarte logaritmikoa eta tarte lineala duten tamainen distribuzioen arteko erlazio hau lortzen da:

$$\left( \frac{dM}{d\ln r} \right) = r \left( \frac{dM}{dr} \right) \qquad (2.9)$$

Atmosferako aerosolen tamainen distribuziorako maizen erabiltzen diren eredu enpirikoak, (Horwath, 1998a), distribuzio logaritmiko normala da, aerosolentzako errepresentazio ona dena, bai eskualde garbietan zein kontaminatuetan, eta honela adierazita dator:

$$\left( \frac{dM}{d\ln r} \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp\left( \frac{-\left(\ln r - \ln r_g\right)^2}{2\ln^2 \sigma_g} \right) \qquad (2.10)$$

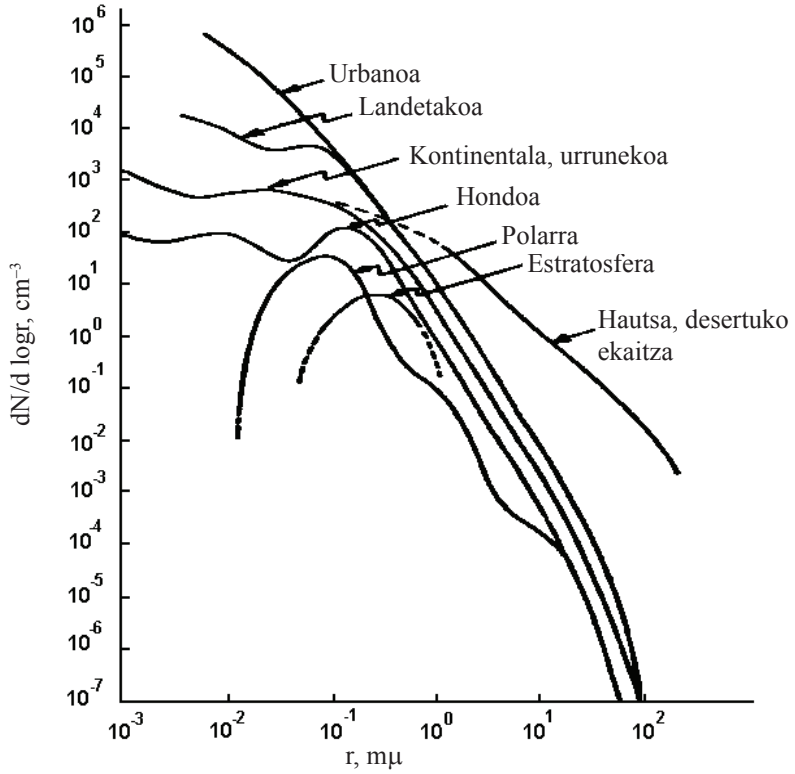
non $\sigma_g$ delakoak, hau da, desbideratze geometriko estandarrak, distribuzioaren zabalera definitzen baitu, eta batez besteko erradio geometrikoa, $r_g$, kurbaren maximoaren posizioa da. Aurrerago adierazi zenez, atmosferako aerosolen tamainen distribuzioa, hiru distribuzio logaritmiko normalen batuketa moduan adierazi ohi da, eta bolumen-distribuzioa edo masa-distribuzioa erabiltzen direnean, hiru maximoen batez besteko diametroak 10 eta 50 nm artean daude (nukleazio-modua); 0,2 eta 0,8 μm artean (metatze-modua); eta ≥ 3 μm (frakzio lodia); eta desbideratze estandarraren balioa, $\sigma_g$, 2-aren ordenakoa izanik. Beste hainbat distribuzio mota adierazi dira, hala nola gamma-funtzio modifikatuak, Deirmendjian-ek iradokiak, forma honetakoak direnak:

$$\left(\frac{dN}{dr}\right) = ar^{\alpha}\exp(-br^{\gamma}) \qquad (2.11)$$

α, γ eta *b*-ren balioak desberdinak izanik aerosol motaren arabera, eta *a*, konstante bat izanik, partikula kopuru totalarekin doitzekoa. Junge-k, bestalde, ondoko forma duen funtzio bat iradoki du:

$$\left(\frac{dN}{d\log r}\right) = cr^{-\nu} \qquad (2.12)$$

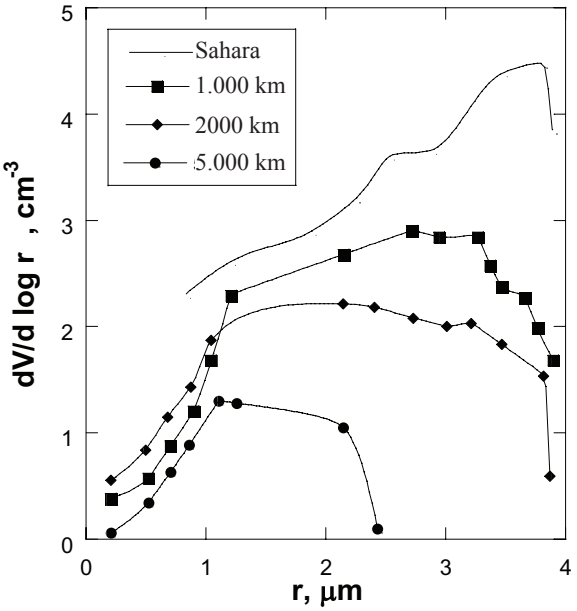
non ν = 3 baita, balio hori baliagarria da aerosolen diametroen tartea 0,1-10 μm-koa denean. Are gehiago, hiru distribuzio logaritmiko normalen batuketak, lege potentzial baten aldean oso desberdina lirudikeen arren, biontzat egindako $\left(\frac{dN}{dr}\right)$ errepresentazioak oso antzekoak dira, eta optikoki garrantzitsua den diametroen tartean, alegia, 0,02-2 μm tartean, adostasun harrigarri handia agertzen da, eta distribuzio bitzuak erabiltzen dira atmosferaren optikaren eredu-ikerketak egitean (Horwath, 1998). 2.15. irudian, eta adibide gisan, adierazten dira distribuzio-funtzio logaritmikoak, kopuruan, hainbat aerosol tipikorentzat. Hondo-aerosola, kontinenteen gainean, 5 km-ko altuerara lortutakoa da; edo/eta ozeanoen gainean, 3 km-ko altuerara lortutakoa.




**2.15. irudia. Aerosol tipikoen distribuzio-funtzioak, $\frac{dN}{d\log r}$ (Jaenicke, 1988), egokitua.**

Bukatzeko, eta aerosolen tamainen gainean iruzkinak amaitzeko, 2.16. irudian erakusten da nola doan bilakatzen Saharako desertuko hauts mineralaren partikulen tamainen distribuzioa, hauts hori haizeak Ozeano Atlantikoan zehar arrastatzen duenean. Ikusten da nola sedimentatzen doazen partikula lodiak haien ibilbidean zehar, eta atmosferan tamaina txikieneko partikulak mantentzen dira distantziak handiak direnean, genesi-tokitik kontatuta, 5.000 km-rainokoak.

Konposizioaren heterogeneotasunaren gainean, 2.9. taulan erakutsi ziren iturri desberdinetatik datozen aerosolen material nagusiak, non nabarmentzen diren sufrearen konposatuak (bai naturalak bai antropogenikoak), konposatu nitrikoak (nagusiki, antropogenikoak), itsasoko gatza (naturala), material organikoak (naturalak zein antropogenikoak), lurzorutik eratorritako substantziak, hala nola kuartzoa eta buztina (nagusiki, naturala), eta errekuntzen produktuak, zeintzuek, besteren artean, ikatz beltza baitute. Sulfatoek, nitratoek eta organikoek duten batez besteko diametroa, masa-distribuzioetan, 0,5 μm ingurukoa da; ikatz beltzaren partikulen tamaina txikiagoa da, eta lurzorutik eratorritako partikulen eta gatzaren tamainak handiagoak dira, mikrometroen ordenakoak, azken aipatutako irudian Saharako aerosolarentzat ikus daitekeenez.




**2.16. irudia. Saharako desertuko hautsaren tamainen distribuzioaren bilakaera, haizeak Ozeano Atlantikorantz arrastatzen duen distantziarekiko (Duce, 1995), egokitua.**

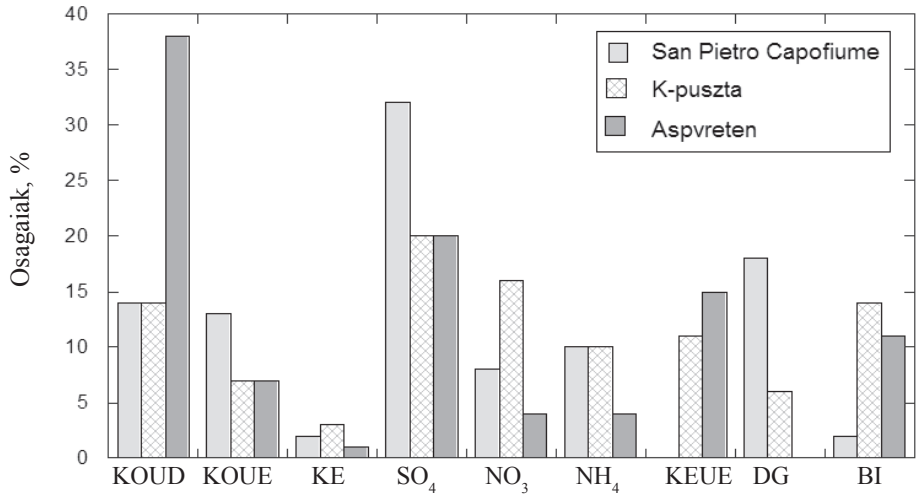
Aerosol baten partikulak iturri desberdinetatik datozenez, konposizio kimiko aldakorrekin, haien konposizio kimikoa ere konplexua ohi da; konplexutasun hori areagotu egiten da kontuan hartzen bada ezen, iturri beretiko partikulen kasuan ere, konposizioan heterogeneotasunak agertzen direla, 2.11. taulak, adibide gisan, eta ikatzaren errekuntzaren kasurako, erakusten duen moduan.

**2.11. taula. Errauts hegazkorren konposizioa, ikatzaren errekuntzatik datozenak.**

| Osagaiak (honela adierazita) | Konposizioa, % |
|---|---|
| Karbonoa | 0,37 - 36,2 |
| Fe ($Fe_2O_3$ edo $Fe_3O_4$) | 2,0 - 26,8 |
| Mg (MgO) | 0,06 - 4,77 |
| Ca (CaO) | 0,12 - 14,73 |
| Al ($Al_2O_3$) | 9,81 - 58,4 |
| S ($SO_2$) | 0,12 - 24,33 |
| Ti ($TiO_2$) | 0 - 2,8 |
| Si ($SiO_2$) | 17,3 - 63,6 |
| P ($P_2O_5$) | 0,07 - 47,2 |
| K ($K_2O$) | 2,8 - 3,0 |
| Na ($Na_2O$) | 0,2 - 0,9 |
| Karbonatoak ($CO_3^{2-}$) | 0 - 2,6 |
| Beste | 0,08 - 18,9 |

Aerosolen konposizio kimikoaren gaineko iruzkin hauekin amaitzeko, 2.17. irudian ematen dira aerosol finen (PM1,5) konposizioak, portzentajean, Europako toki oso desberdinetan batutakoak, 1996ko ekainean eta uztailean zehar eginiko kanpaina batean. Aukeratutako tokietako aerosolak izan daitezke bai hondo-aerosolen ereduak (Aspvreten, Suedia), batez besteko kontzentrazioa 5,9 $\mu g \cdot m^{-3}$; bai landetako aerosol-eredua (K-puszta, Hungaria), batez besteko kontzentrazioa 24,0 $\mu g \cdot m^{-3}$; bai eta ingurugiro kontaminatu bateko aerosol-eredua (San Pietro Capofiume, Italia), non PM1,5ekoaren batez besteko kantitatea 38,0 $\mu g \cdot m^{-3}$ izan baitzen. Irudian agertzen diren osagaien siglak honako hauei dagozkie:

| | |
|---|---|
| KOUD | Konposatu Organikoak, Uretan Disolbagarriak |
| KOUE | Konposatu Organikoak, Uretan disolbaEzinak |
| KE | Karbono Elementala |
| $SO_4$, $NO_3$, $NH_4$ | Sulfato, nitrato eta amonio ioiak dira |
| KEUE | Konposatu Ez-organikoak, Uretan disolbaEzinak |
| DG | Determinatu Gabekoa |
| BI | Beste Ioi batzuk: $K^+$, $Na^+$, $Cl^-$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ |




**2.17. irudia. Aerosolen atal finaren (PM1,5) konposizioa, 1996ko ekaineko/uztaileko kanpainan zehar bildutakoak (Zappoli *et al.,* 1999), egokitua.**

Soilik bi iruzkin labur 2.17. irudiaren gainean. Ikusten denez, Suediako kasuan konposatu organikoak ugariak dira, eta hori gauza jakina da, zeren eta Eskandinaviako eskualde borealetan eta Errusiako iparraldean aerosol sekundario biogenikoek gainditu egiten dituzte emisio antropogenikoak. Italiako aerosolean agertzen diren sulfatoaren, nitratoaren eta amonioaren kontzentrazio erlatiboki altuek adierazten dute aerosolak sekundarioak direla, eta jatorria antropogenikoa dutela. Agian 2.18. irudia argiagoa litzateke (Raes *et al.,* 2000), aerosolen genesia-zenbaki-tamainen

distribuzioa/konposizioa hirukotearen aspektuak azaltzeko unean, eta 2.15. irudia osatzen duena. Bertan, tamainen kopuru-distribuzioa eta inguru desberdinetako aerosolen konposizioak ematen dira; konkretuki, eta goitik behera hasita:

– lehena, inguru urbano kontaminatua, trafiko gehieneko orduetan, ihes-hodietatik datozen tamaina txikiko partikulekin, ikatz beltzaren (IB) eduki maximoa dutenak;

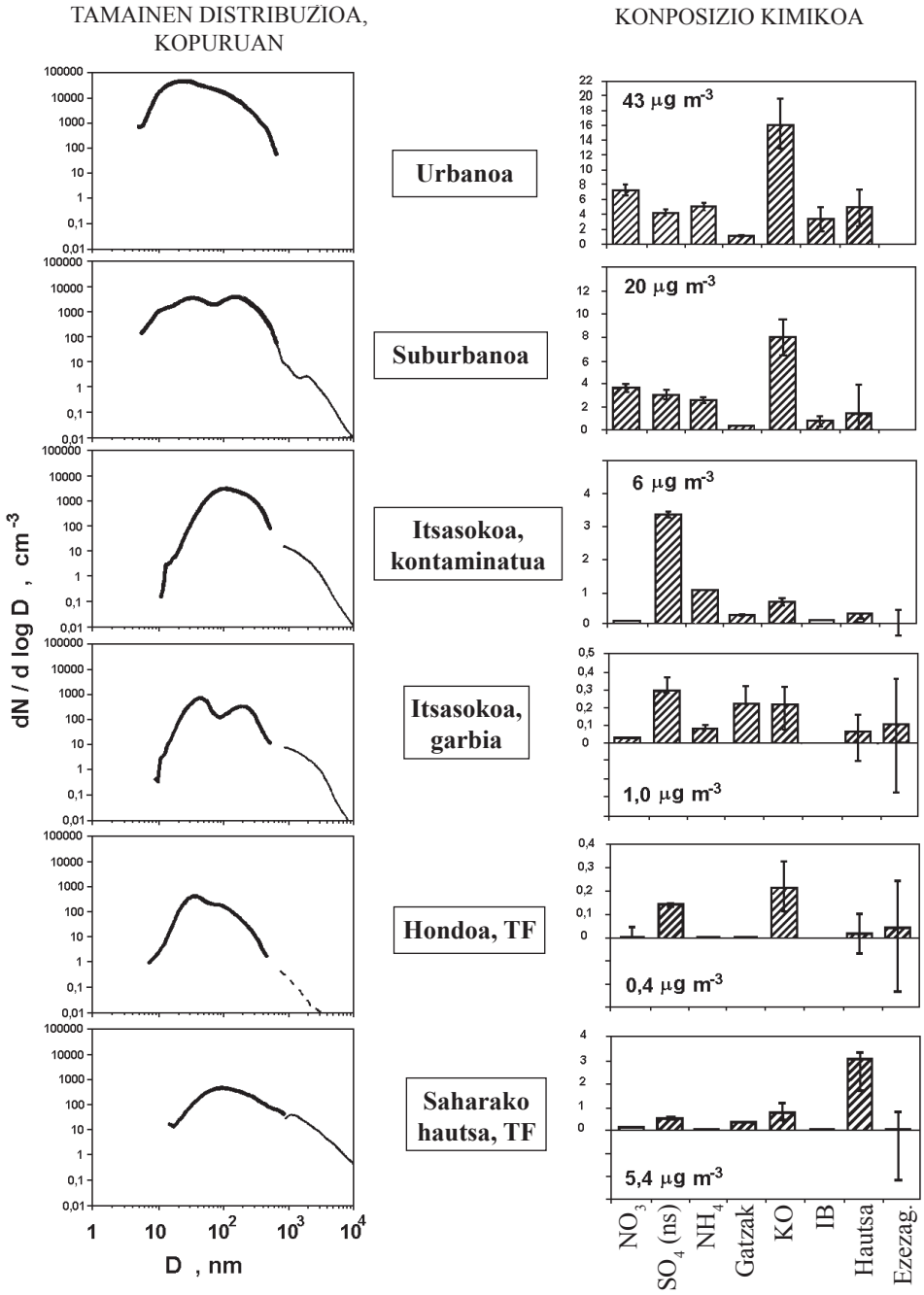
– bigarrena, inguru suburbanoa, egun eguzkitsu batean, eguerdian, eta hiritik 50 km ingurura, non PMa erdira jaitsi baita, eta praktikan, inguru urbanoaren konposizio erlatiboaren konposizio berdina du;

– hirugarrena, itsasoko ingurua, kontinenteko aerosolekin kontaminatua, jatorri kontinentaleko sulfatoaren kontzentrazio handiarekin ($SO_4$, ns: ez-salino);

– laugarrena, itsasoko ingurua, muga-geruzan, distribuzio trimodal ohikoarekin;

– bosgarrena, troposfera askearen (TF) hondoa (itsasoaren mailatik 2.300 m-ra), partikulen kontzentrazio txiki batekin, distribuzio multimodoal batekin, materia organikoaren (KO) kontzentrazio handiarekin eta, gainera, sulfatoaren kontzentrazio handia mantendu egiten da, seguru asko dimetil sulfoxidoaren oxidaziotik datorrena;

– seigarrena, Saharako hautsa, troposfera askean injektatua (itsasoaren mailatik 2.300 m-ra), eta distantzia handiak egin dituena, eta beste aerosol batzuekin nahastu dena. Jatorri marinoko aerosol guztiak Ipar Atlantikokoak dira.




**2.18. irudia. Aerosolen distribuzio-funtzioak, kopuruan, eta konposizioa, inguru desberdinetan (Raes *et al.,* 2000), egokitua.**

Herrialde askotan, EB, AEB..., ohikoa da PM2,5 eta PM10 neurtzea eta, nahiz eta bildutako aerosolaren konposizioa desberdina den harrera-tokiaren eta partikulen tamainaren arabera, PM2,5-aren konposizioa, nagusiki, material karbonazeoz osatuta dago, eta horrekin batera, sulfatoa, $SO_4^{2-}$; nitratoa, $NO_3^-$; eta amonioa, $NH_4^+$, agertzen dira; aldiz, tamaina 2,5 eta 10 μm artekoa denean, osagai geologikoa maioritarioa da eta karbono organikoa osagai biologikoen formaren pean agertzen da: detritusa, onddoak, polena eta esporak, eta KOL batzuk partikulen gainean kondentsatuta agertzen dira (Mauderly eta Chow, 2008); arau orokor xamar moduan, esan daiteke partikulen tamaina gutxituz doan heinean, haietan dagoen karbonoaren edukia handiagotuz doala (Kennedy, 2007).

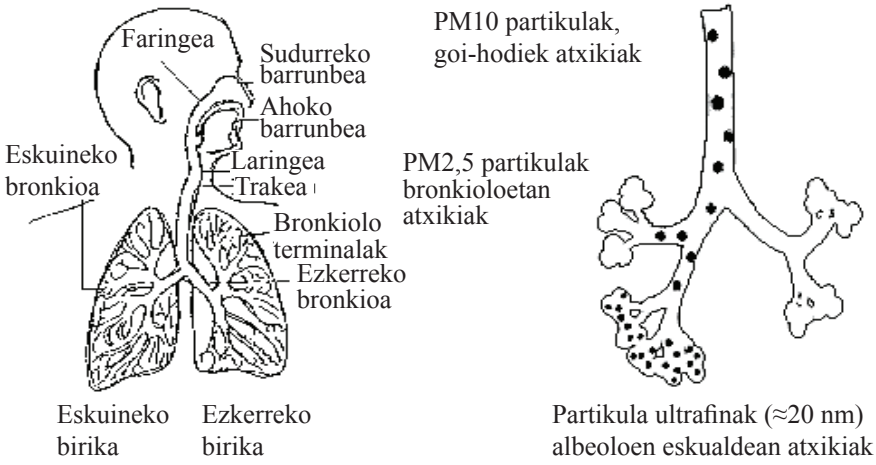
Partikulak tamainaz sailkatzearen arrazionalitatea, eta tamainen espezifikazioa airearen kalitatearen normatibetan, honetan datza: tamainak jokatzen duen paperaren garrantzian partikulek giza osasunaren gainean duten efektuetan, 2.19. irudian ematen den arnasketa-aparatuaren azterketatik ondorioztatzen den moduan. 5 μm baino handiagoak diren partikulak inhalatzen direnean, geratuta eta depositatuta gelditzen dira sudurrean eta eztarrian. Arnasketa-sistema, sudurretik hasita eta eskualde trakeo-bronkialeraino, mukosa-geruza batez estalita dago, goranzko mugimendu jarraituan dagoena, iletxo fin batzuek, zilio izenekoek, eraginda. Mukosan depositatutako partikula handiak arnas sistematik kanpora, eztarrira, garraiatzen dira, non txuarekin batera irentsiak diren. Biriketaraino sartzen direnak, sarri ez doaz bronkioetatik haratago, eta zilioen akzioz bizkor kanporatuak dira. Erregai fosilen erreketatik datozen partikulen tamaina 0,5-5 μm artekoa da, eta «arnasgarri» dei daitekeen tartearen barruan daude. Horietarik gehienak bronkioetan depositatzen dira eta zilioek baztertzen dituzte bi ordu inguruan. Batzuk albeoloetaraino iristen dira, 0,5 μm-ko tamainakoak baino txikiagoak direnak, eta, haien egonaldi-denbora askoz luzeagoa denez, ondoriozta daiteke osasunaren gaineko efektu kaltegarri potentzialak handiagoak direla. Pentsatu partikula esferiko baten masa (bolumena) $r^3$-ren funtzio dela, non $r$, partikularen erradioa baita; hau da, partikula batek $r$ = 10 μm badu, partikula horren masa eta $r$ = 1 μm-eko erradioa duten 1.000 partikularen masa berdinak izango dira. Edo, beste era batera esanda, partikula txikiek, beren masa hutsetik espero zitekeena baino askoz ere eragin handiagoa izan dezakete osasunaren gainean. Testuinguru horretan, eta partikulek jokatzen duten efektu kaltegarrien azken ohar moduan, Pope-k, gai honen gainean argitaratutako artikulu ugariren berrikuspen bibliografikoaz diharduen artikulu batean, zera dio:

> Nahiz eta kontsentsu osorik ez egon, egileen gehiengoa bat dator zera baieztatzerakoan, partikulek eragindako atmosferaren kontaminazioa arrisku-faktore garrantzitsua dela gaixotasun kardiobaskularren kasuan eta hilkortasun-tasan, batez ere errekuntza-prozesuetatik datozen partikula finek eragindako kontaminazioa, hirietan eta industria-inguru batzuetan ohikoa dena. Lan gehienak zentratu dira esposizio akutuen ondorioak aztertzen, baina esposizio luzeen efektuak, epe luzera, garrantzitsuagoak izan daitezke, osasun publikoan izan dezaketen gailentasunaren kausaz. Egile batzuek adierazten dute

ezen esposizio luzeak arnasketa-gaixotasun kronikoen arriskua areagotu egiten duela eta hilkortasun kardiobaskularra ere. Adostasun orokorra dago, baina ez ahobatezkoa, baieztapen honetan: partikulen kontaminaziora esposizio laburrek jadanik existitzen diren gaixotasun kardiobaskularrak eta biriketakoak larriagotu egin ditzakete, populazioan gizabanako sintomatikoen kopurua handiagotuz, eta horiek arreta medikoa eskatzen dute edo hil egiten dira (Pope, 2000).

Nahiz eta kontsentsu horrek lotu partikulen bidezko kontaminazioa eta morbilitate kardiobaskularra (eta hilkortasuna), ez dira ziurrak inguruko partikula-mailen eta biriketan atxikitako partikula kopuruaren arteko erlazioak. (Brauer *et al.,* 2001) delako ikerketan, adibidez, erlazio hori argitzen du, horretarako biriketako parenkimaren analisiaren bidez (autopsiak), partikula kopurua aztertu da, partikulen bidezko kontaminazio oso desberdina duten bi hirietako andrazko egoiliar ez-erretzaileen kasurako: bata, kontaminazio altukoa, Mexiko, non PM10-en batez besteko balioa 66 $\mu g \cdot m^{-3}$-koa baita; eta bestea, kontaminazio baxukoa, Vancouver, non PM10-en batez besteko balioa 14 $\mu g \cdot m^{-3}$-koa baita. Lehen hiriko egoiliarren artean, atxikitako batez besteko partikula kopurua, birikako g siku bakoitzeko, $2055 \times 10^6$ zen, eta bigarren kasuan $279 \times 10^6$-ra jaisten zen, eta horrek badirudi adierazten duela erlazio argia dagoela atxikitako partikulen eta inguruko mailen artean.

Partikulek eragindako morbilitatearen gaineko atal hau bukatzeko, eta gai honen gainean dagoen bibliografia ugarian, ondoko berrikuspenek aztertzen dituzte partikulek osasunaren gainean eragiten dituzten efektuak: orokorrean, (Olson eta Boison, 2005) eta (Lippmann, 2009a); aerosol organikoak, (Mauderly eta Chow, 2008); errekuntzan sortutako aerosolak (Kennedy, 2007); bioaerosolak (Muecke eta Lemmen, 2008); sulfato-aerosol ez-organikoak (Lippmann, 2009b); nanopartikulak, ingurugiroarekiko kezka berri bat (Ruzer, 2011).




**2.19. irudia. Gizakiaren arnasketa-traktuaren diagrama, eta tamaina desberdineko partikulen iristeko tokiak.**

Halaber, 0,5-5 μm-ko tamainako partikulek eguzkiko erradiazioa bortizki dispertsatzen dute, eta horrek, beste efektu batzuen artean, partikulek kontaminatutako eskualdeetan, ikuspenaren gutxitze handia ekartzen du. Egiaztatu da ezen, eskualde kontaminatuetan ikuspena handiagoa egiten denean, gutxitu egiten dela partikulen deposizioa albeoloetan. Atmosferaren propietate optikoen eta aerosolen presentziaren arteko erlazioak paper garrantzitsua jokatzen du planetaren oreka termikoan: Lurraren gainazalaren gainean intziditzen duen eguzkiko erradiazioaren espektroa eta Lurrak berak emititzen duen erradiazioaren espektroa aldatu egiten direlako. Horregatik, nahiz eta Lurraren aerosolek klimaren aldaketan dituzten efektu kuantitatiboak 8. kapituluan aztertuko diren, badirudi egokia dela aerosolen propietate optikoen gaineko azpiatal bat hemen sartzea, eta horiekin batera, ikuspenaren eta erradiazioaren absortzioaren eta dispertsioaren arteko prozesuen arteko erlazioak.

## *2.10. AEROSOLEK ERAGINDAKO ERRADIAZIOAREN DISPERTSIOA ETA IKUSPENA*

Aurreko kapituluan aipatu zen moduan, Lurrera heltzen den eguzkiko argiak atal energetikoena galtzen du atmosferaren goi-geruzetan ($N_2$-aren eta $O_2$-aren fotolisiz ionosferan, eta $O_2$-aren eta $O_3$-aren fotolisiz estratosferan, beste prozesu batzuen artean). Troposferara iristen den eguzkiko erradiazioak, $I_0$ intentsitatearekin, interakzionatzen du haren osagaiekin (airea formatzen duten molekula gaseosoekin eta aerosol-partikulekin), absortzio- eta dispertsio-prozesuetan, lurrazalera iritsi baino lehen, eta horrek intentsitatea gehiago murrizten du. Zehatzago, lurrazaleko puntu batera edo atmosferako puntu jakin batera iristen den argiaren intentsitatea, $I$, honela adieraz daiteke (Lambert-Beer):

$$I = I_0 e^{-b_{\text{ext}} L} \tag{2.13}$$

non $b_{\text{ext}}$, estintzio-koefizientea baita, eta $L$, bide optikoa (hau da, puntu emisoretik, kasu honetan, troposferako goi-partetik, kontsideratzen den punturainoko distantzia). $b_{\text{ext}}L$ biderkadura adimentsionala zabalera optiko deitzen da, eta $L$, atmosferan bertikalki neurtzen denean, sakonera optiko deitzen da. $b_{\text{ext}}$ delakoaren barruan sartzen dira bi prozesu mota horiek (absortzioa eta dispertsioa) eta atmosferako bi osagai mota horiek (gasa eta aerosola) eragindako intentsitatearen gutxipenak, eta prozesu bakoitzak eta osagai bakoitzak eragiten dituzten ekarpenen batuketa moduan adieraz daiteke:

$$b_{\text{ext}} = b_{\text{g}} + b_{\text{p}} = b_{\text{ag}} + b_{\text{dg}} + b_{\text{ap}} + b_{\text{dp}} \tag{2.14}$$

non g, airea (molekula gaseosoak) baita; p, aerosolaren partikulak; a, absortzioa; eta d, dispertsioa. Molekula gaseosoak, ohiko baldintza atmosferikoetan, ekarpen gutxi

egiten dute erradiazioaren atenuazioan, zeren eta, $NO_2$-aren salbuespenarekin (ikus haren absortzio-espektroa 3.12. irudian), airearen beste osagai gaseosoek ia-ia ez dute absorbatzen troposferara iristen den erradiazio ikusgaiaren uhin-luzeren tartean. Partikulak dira, beraz, erradiazioaren absortziora eta difusiora ekarpen handiena egiten duten atmosferaren osagaiak, eta hori ondoriozta daiteke $b_{ext}$-ren balioetan nola parte hartzen duten airearen osagai ohikoek eta kontaminatzaile gaseoso batzuek, hiri-atmosfera kontaminatuetako ohiko kontzentrazioetan, 2.12. taulan ematen direnak. 3. kapituluan jorratuko dira eguzki-erradiazioaren troposferako absortzioarekin erlazionaturiko aspektuak, eta horregatik hemen soilik sakonduko dira dispertsioarekin erlazionatutako aspektuak, eta, espezifikoago, partikulek eragindako dispertsioarekin.

**2.12. taula. Hainbat kontaminatzaileren estintzio-koefizienteak, $\lambda$ = 550 nm denean*.**

| Substantzia | Kontzentrazioa, g/m$^3$ | $b_i \times 10^6$, m$^{-1}$ |
|---|---|---|
| Airea | 1.300 | 11,62 |
| Partikulak | $40\times10^{-6}$ | 160 |
| $NO_2$ | $50\times10^{-6}$ | 8,6 |
| $SO_2$ | $50\times10^{-6}$ | $10\times10^{-6}$ |
| $O_3$ | $200\times10^{-6}$ | 1,0 |

*(Horvath, 1998b)

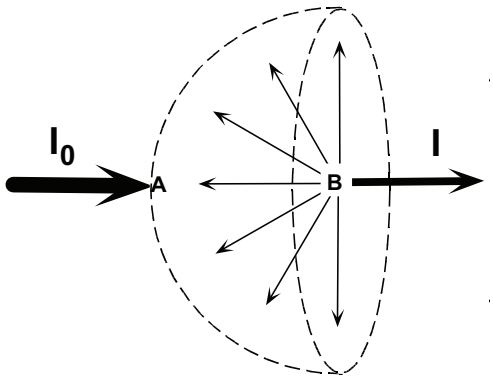
Aurreko kapituluan adierazi zen moduan, argi-izpi batek partikula baten gainean erasotzen duenean, baldin eta izpiaren energia berdina bada molekula baten ondoko bi energia hauen arteko diferentziarekin, bata, molekularen ohiko energia-egoeraren energia, hots, funtsezko egoeraren energia, $\varepsilon_1$, eta bestea molekularen energia altuagoko egoera baten energia, $\varepsilon_2$; orduan molekulak fotoia absorba dezake, eta molekulak fotoiaren energia balia dezake $\varepsilon_2$ energia duen egoerara iristeko[4]:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = h\nu$$

Orduan, erradiazioaren absortzio-prozesu bat agertzen da. Dispertsioaren prozesuan erradiazioaren eremu elektriko oszilatzaileak molekula polarizatu egiten du, dipolo oszilatzaile bat induzituz, eta horrek erradiazioa egozten espazioaren noranzko guztietara, elektromagnetismoaren legeei segituz. Polarizazio- eta berremisio-prozesuak ia aldi berean gertatzen dira. Makroskopikoki, dispertsio-prozesuan, erradiazio intzidenteak intentsitatea galtzen du, eta galera hori espazioaren noranzko guztietara hedatzen da, 2.20. irudian azaldu nahi den moduan, non A puntuaren eta B puntuaren arteko espazioan, puntu difusorea (bide optikoa, $L = \overline{AB}$) simetria esferikoarekin irudikatu baita, eta soilik erakusten da B puntuarekiko aurreko hemisferioan gertatzen den dispertsioa. Nahiz eta esandakotik eta iruditik

4. Absortzioa gerta dadin beharrezkoa da beste baldintza batzuk betetzea: simetria-baldintzak, spin-baldintzak... Horiek guztiek hautespen-arauetan sartzen dira, eta horiek definitzen dute zeintzuk diren egoeren arteko trantsizio posibleak. 3. kapituluan gehiago sakonduko da.

ondoriozta daitekeen difundituriko erradiazioa eta erradiazio intzidentea uhin-luzera berdinekoak direla, ez da horrela beti kasua, hiru egoera ager daitezkeelarik:




**2.20. irudia. B emisio-gunearen erradiazioaren dispertsioaren eskema, haren aurreko hemisferioan.**

a) Argi intzidentearen eta argi dispertsatuaren uhin-luzerak bat datoz: dispertsioa elastikoa da.

b) Argi dispertsatuaren uhin-luzeran desplazamendu bat agertzen denean, argi intzidentearen uhin-luzerarekiko, Doppler efektuaren kausaz edo bandaren zabalkundearen kausaz: dispertsioa kuasielastikoa da.

c) Bi erradiazioen uhin-luzerak bat ez datozenean (energian desberdinak): dispertsioa inelastikoa da.

Dispertsio elastikora mugatuz, kontsideratzen diren atmosferako prozesuetan ohikoa dena, $b_d$-ren ebaluazioa du erradiazioaren uhin-luzeraren eta partikularen tamainaren arteko erlazioaren araberakoa izango da, $\alpha$ parametroaren bidez adieraz daitekeena:

$$\alpha \equiv \frac{2\pi r}{\lambda} \qquad (2.15)$$

non $r$, partikularen (edo molekularen) erradioa baita, esferikoa dela kontsideratuz, eta $\lambda$, erradiazio intzidentearen uhin-luzera. Erradiazio ikusgaia ($0{,}4 \leq \lambda \leq 0{,}7$ μm) da troposferara iristen den erradiazioaren osagai nagusia, uhin-luzeraren batez besteko balioa $\lambda = 0{,}53$ μm izanik. Airearen molekulak, nagusiki $O_2$ eta $N_2$—zeintzuen tamainak angstrometan neurtzen diren—, eta nukleazio-moduko partikulak ($0 \leq r \leq 15$ μm), tamaina oso txikikoak dira erradiazio intzidentearekiko, eta $\alpha << 1$ da; hau da Rayleigh dispertsioa. Partikulen tamainak eta uhin-luzerak antzekoak direnean, $\alpha \approx 1$ da eta lortzen dena da Mie dispertsioa; azken horrek azaltzen du Aitken partikulek eta metatze-modukoek eragiten duten argi ikusgaiaren dispertsioa.

Partikularen tamaina uhin-luzera baino askoz handiagoa denean, $\alpha >> 1$ da, eta orduan optika geometrikoa da dispertsio-fenomenoak azaltzen dituena. Halaber, molekula oso handien kasuan, makromolekulen kasuan bezala, molekula bakar baten barnean zenbait foku emisore koexisitu egin daitezke, eta emitituriko izpi desberdinen artean interferentziak gerta daitezke; hori Debye dispertsioa da. 2.12. taulan erakutsi zen moduan, atmosferako aerosolak dira gehien parte hartzen dutenak eguzkiko erradiazioaren estintzioan, eta zehatzago, 0,1 eta 1 μm arteko tamaina duten aerosolak, gero grafikoki erakutsiko den moduan.

Rayleigh dispertsiora itzuliz, fase-funtzioa, edo partikula batek (edo molekula batek) dispertsaturiko intentsitatea, $\theta$ behaketa-anguluan, izpi intzidentearekiko (eta puntu emisorearekiko behaketa-distantzia guztietara integratuz), honela adieraz daiteke:

$$I(\theta) = I_0 \frac{\lambda^2}{8\pi^2}\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^6 \left|\frac{m^2-1}{m^2+2}\right|(1+\cos^2\theta) \qquad (2.16)$$

eta, ikusten denez, ondoko hauen funtzioa da:

- Erradiazioaren uhin-luzerarena, $\lambda^{-4}$. Zenbat eta $\lambda$ txikiagoa izan, dispertsioa handiagoa da. Argi ikusgaiaren osagai urdina dispertsatuena da, eta hortik Lur planetako atmosferaren kolore urdina (Planeta Urdina). Horregatik, halaber, eguzkia ateratzerakoan edo sartzerakoan, erradiazio intzidentearen kolore gorria, eta orduan bakarrik begira dakioke izarrari, zeren eta orduan haren erradiazioak galtzen baititu uhin-luzera laburragoko osagai guztiak.
- Partikularen propietate optikoak, $\frac{m^2-1}{m^2+2}$ adierazpenaren bidez, non $m$, partikulak inguruarekiko duen errefrakzio-indizea baita. Faktore honek molekularen polarizabilitatea finkatzen du.
- Partikularen tamaina, $r^6$. Faktoren honen kausaz, behe-lainoa dagoenenan erradiazio intzidente guztia dispertsatu egiten da. Pentsatu automobil baten faroek emitituriko argia, behe-lainoa trebesatzeko gai ez dena; faroen argi guztia dispertsatu egiten da, eta haren inguruan (dispertsatutako) argi-globo bat formatzen da.

Mie dispertsioaren ebaluazioa (eta, jadanik esan den moduan, hau da garrantzitsuena gure troposferan) ezin daiteke egin (2.16) moduko formula itxi baten bidez, eta horregatik haren ebaluazioa konplexuagoa da. Zehatzago, (2.16) formularen analogoa den formula ondoko hau da:

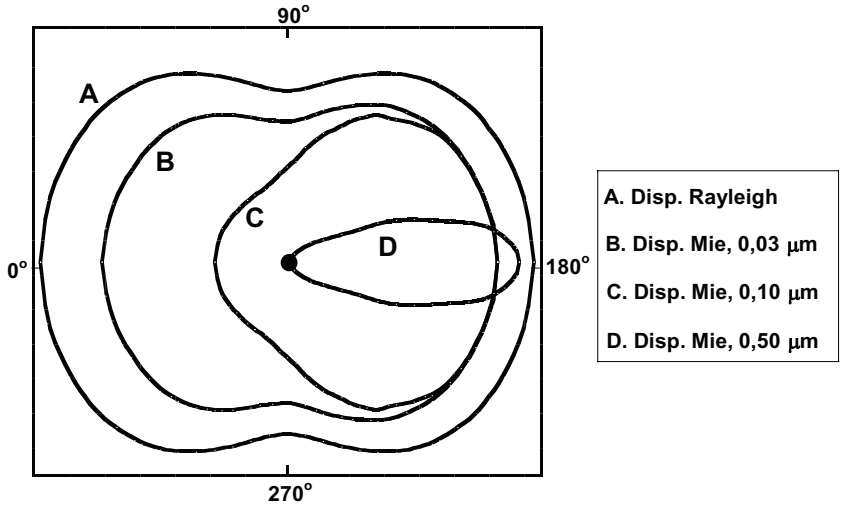
$$I(\theta) = \frac{I_0\lambda^2}{8\pi^2}(i_\perp + i_\parallel) \qquad (2.17)$$

non $i_{\perp}$ eta $i_{\text{II}}$, Mie-ren intentsitate-parametroak baitira, argi dispertsatuaren osagai polarizatuei dagozkienak, perpendikularki eta horizontalki, hurrenez hurren. Bi parametrook erradiazio intzidentearen uhin-luzeraren funtzio konplexuak dira, materialaren errefrakzio-indizearena eta partikularen tamainarena; eta, daukaten konplexutasuna dela-eta, hemen ez dira sartuko; bibliografian topa daitezke hori egiteko bai kalkulatzeko programak (Bohren et Huffman, 1983) bai eta kalkulatzeko moduak ere (Pilinis, 1989). Nahikoa da hemen zera adieraztea, Rayleigh dispertsioa behaketa-angeluarekiko, θ, simetrikoa den artean, ez da hori gertatzen Mie dispertsioarekin, non ez baitatoz bat fase-funtzioaren balioak behaketaren bi hemisferioetan, 2.21. irudian ikusi ahal den moduan, non intentsitate erlatiboak erakusten baitira θ angeluarekiko. Grafikoan, erradiazio intzidentea ezkerretik sartzen da, eta zentroan kokatutako partikularekin interakzionatzen du (zirkulu beltz baten gisan irudikatua). Dispertsatutako erradiazioaren intentsitatea, kasu bakoitzean, ondoko puntuek definitzen duten segmentuarekiko proportzionala da: P puntua eta behaketa-angelua definitzen duen kurbako puntua. Irudiak erakusten duen moduan, Rayleigh dispertsioan intentsitate erlatiboen espektroa ez dago partikularen tamainaren menpe eta bi hemisferioetan simetrikoa da; Mie dispertsioan, aldiz, ez da horrela gertatzen, eta bi hemisferioetan dispertsatutako argien intentsitateak ez datoz bat, eta asimetria hori, partikularen tamainaren funtzioa da. Asimetria hori numerikoki adierazteko, asimetria-parametro bat, *g*, definitzen da, fase-funtzioarekin honela erlazionatuta dagoena:

$$g = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} \cos\theta \; I(\theta) \; \sin\theta \; d\theta \tag{2.18}$$

eta *g*-ren balioak $1 \geq g \geq -1$ tartean daude. $g = 1$ balioak zera esan nahi du, dispertsio guztia aurreranzkoa dela, hots, dispertsioa bakarrik partikularen aurreko partean gertatzen dela (hau da, 2.20. irudian irudikatutakoa). Aitzitik, $g = -1$ balioarentzat, dispertsioa soilik atzerantz gertatzen da. (2.20. irudian irudikatu ez den hemisferioa). $g = 0$ denean, dispertsioa simetrikoa da bi hemisferioetan, aurrerantz eta atzerantz. Testuinguru horretan garrantzitsua da atzeranzko dispertsioaren parametroa, zeinak atzeranzko hemisferiorantz dispertsatutako erradiazioa adierazten baitu, eta garrantzitsua da zeren eta esperimentalki ebalua baitaiteke, eta beraz, lagundu egiten du dispertsatutako erradiazioaren ebaluazioa egiteko:

$$b_{\text{d,atzer}}(\theta) = \frac{\displaystyle\int_{\pi/2}^{\pi} I(\theta)\sin\theta\, d\theta}{\displaystyle\int_0^{\pi} I(\theta)\sin\theta\, d\theta} \tag{2.19}$$




**2.21. irudia. Dispertsioaren intentsitate erlatiboen aldaketak behaketa-angeluarekin, θ, argi intzidentearen λ = 0,55 μm denean (Nemesure, 1995), egokitua.**

Sistema erreal makroskopikoek zentro dispertsatzaile ugari dituzte. Sistema horietan erlazionatzen da koefiziente numerikoa (zeinak erlazio hau definitzen baitu: partikula batek atenuatutako argia eta partikularen gurutze-sekzioan intziditzen duen argiaren arteko erlazioa), estintzio-koefiziente makroskopikoarekin, sistemak, $r$ erradioa duten $N$ partikula monodispertso dituenean, bolumen-unitateko:

$$b_{\text{est}} = Nr^2 \pi Q_{\text{est}} \qquad (2.20)$$

$Q_{\text{est}}$ horretan sartzen dira aerosoletan dauden molekula gaseosoen eta partikulen kausaz dauden absortzioaren eta dispertsioaren kontribuzioak, (2.14)-an $b_{\text{est}}$ delakoarentzat era analogo batean egin zen moduan. Konkretuago eginez partikulen multzo heterodispertso batentzat, distribuzio-funtzioa, kopuruan, $N(r)$ izanik, $b_{\text{dp}}$ eta $Q_{\text{dp}}$ direlakoen arteko erlazioa ondoko honen bidez egiten da:

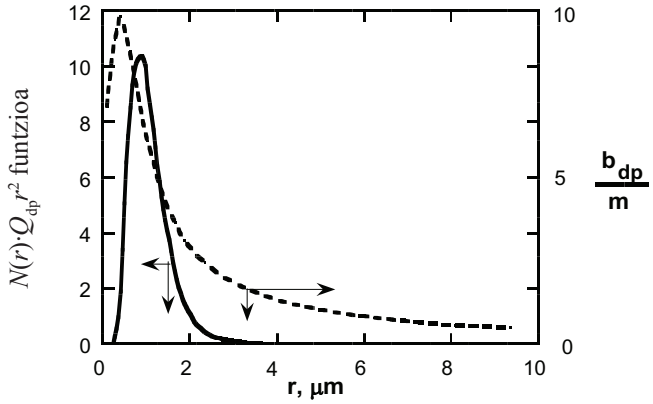
$$b_{\text{dp}} = \pi \int_{r\,mín}^{r\,máx} N(r) Q_{\text{dp}} r^2 dr \qquad (2.21)$$

non, gorago aipatu den moduan, $Q_{\text{dp}}$ kalkulu numerikoen bidez ebalua baitaiteke. 2.22. irudian ematen da integral horren barneko funtzioa, $N(r)\cdot Q_{\text{dp}} r^2$, Europako ohiko aerosol urbano batentzat. Aipatu den moduan, ahalmen dispertsatzaile handiena duten partikulen tamainak, 0,1 eta 1 μm-en arteko diametroa duten partikulak dira. Irudi berean ematen da, halaber, material batentzako masaren estintzio-koefizientea, materialaren dentsiatea 1.250 kg/m$^3$ denean eta errefrakzio-indizea $m$ = 1,5 – 0,5 $i$

denean, balio horiek kedarraren ohiko balioak izanik. Masaren estintzio-koefizientea zera da, dispertsioko gurutze-sekzioa masa-kontzentrazioaren unitateko, eta partikula monodispertsoen lagin baten kasurako, haren balioa honela dator:

$$\alpha_{\phi} = \frac{b_{\phi}}{m} = \frac{3Q_{\phi}}{4\rho} \qquad (2.22)$$

Adierazpen horrek erakusten du nola dentsitate handiagoko partikulek masako estintzio-koefizientea txikiagoa duten, eta hori da 2.22 irudiak erakusten duena, non ikusten baita nola kedarrak, Europako aerosol urbanoa baino dentsitate txikiagokoa denak, desplazatzen duen bere dispertsioaren maximoa partikulen tamaina txikiagoetara.




**2.22. irudia. Aerosolen propietate optikoen aldakuntza, tamainarekiko (Horvath, 1998b).**

2.13. taulan ematen dira masako dispertsio-koefizienteak (eta masako absortzio-koefizienteak, $\alpha_{dp}$-aren antzera definitzen direnak), hainbat ohiko aerosolentzat; eta erakusten da, halaber, hezetasunak duen eragina aerosolen propietate optikoen gainean; efektu hori hezetasuna % 60 baino altuagoa denean atzematen da. Sulfato-aerosolak dira erradiazioa gehien dispertsatzen dutenak, batez ere haien ur-edukia altua denean; eta kedarra da gehien absorbatzen duena, baina oraingo honetan hezetasunak eragin gutxiago du haren estintzio-koefizientean.

**2.13. taula. Masako dispertsio- eta absortzio-koefizienteak, konposizio desberdineko aerosolentzat, $\lambda$ = 525 nm[a].**

| Aerosola | $\alpha_{dp}$, $m^2 \cdot g^{-1}$ | $\alpha_{ap}$, $m^2 \cdot g^{-1}$ | $f_{RH=\%\ 80}$ [b] |
|---|---|---|---|
| Sulfatoa | 5 (3,0–7) | 0 | 1,7 (1,4–4) |
| Ikatz organikoa | 5 (3,0–7) | 0 | 1,7 (1,4–4) |
| Hauts minerala | $\alpha_{ext}$ | ≈0,7 | |
| Kedarra | 3 | 10 (8–12) | (0–1,7) |
| Aerosol fina | 3 (2–4) | (0–10) | 1,7 (0–4) |

[a] (Balterspengen eta Nyeki, 1998), egokitua.

[b] $\alpha_{dp}$-aren gehikuntza-faktorea, hezetasun erlatiboa % 80 denean.

Atmosferan presente daude, normalean, konposizio kimiko anitzeko aerosolak; orduan, aerosolaren estintzio-koefizientea adierazi ahal izango da osagai desberdinen konposizioaren funtzioz eta haien masa-koefiziente espezifikoen funtzioz:

$$b_{\text{ф}} = \alpha_0 + \sum \alpha_{\text{ф},i} M_i \qquad (2.23)$$

Aerosolen propietate optikoen gaineko atal hau amaitzeko, 2.14. taulan ematen dira jatorri desberdineko aerosolen propietate optikoak, eta bertan ikusten da nola areagotuz doan aerosolaren eta erradiazioaren interakzioa inguru ez-kontaminatuetatik inguru kontaminatuetara pasatzen den heinean, aerosol desberdinen partikulen kontzentrazioek erakusten duten moduan.

**2.14. taula. Troposfera baxuko aerosolen propietate optikoen balio adierazgarriak, haien jatorria askotarikoa denean eta uhin-luzerak 500-550 nm tartean daudenean, eta hezetasun erlatiboa % 60 baino gutxiago denean [a]**

| Parametroa | Kontinentala, kontaminatua | Kontinentala, garbia | Itsasokoa, garbia |
|---|---|---|---|
| Sakonera optikoa | 0,2-0,8 | 0,02-0,1 | 0,05-0,1 |
| $\frac{b_p}{b_{ext}}$ erlazioa | 0,8-0,95 | 0,9-0,95 | ≈1 |
| $b_{d,atzer}$ erlazioa | 0,1-0,2 | 0,13-0,21 | 0,15 |
| $b_p$, $m^{-1}$ | $50\text{-}300\times10^{-6}$ | $5\text{–}30\times10^{-6}$ | $5\text{-}20\times10^{-6}$ |
| $b_{ap}$, $m^{-1}$ | $5\text{-}50\times10^{-6}$ | $1\text{–}10\times10^{-6}$ | $0{,}01\text{–}0{,}05\times10^{-6}$ |
| Finen masa-kontzentrazioa, ($\mu g \cdot m^{-3}$) | 5-50 | 1-10 | 1-5 |
| Kontzentrazioa, kopuruan ($m^{-3}$) | $10^9\text{-}10^{11}$ | $10^8\text{-}10^9$ | $<10^8$ |

[a] (IPCC, 1995), egokitua.

Jakina denez, atmosferan aerosolak agertzen direnean, ikuspena gutxitu egiten da. Behatzaile batek $x$ distantziara kokatutako objektu bati begiratzen dionean, objektuaren irradiantzia inherentea $R(0)$ izanik (emitituriko fluxua, azalera-unitateko eta angelu solidoaren unitateko), objektutik datorren argia, emititua zein islatua, atmosferan zehar pasatzen da, eta aerosolak atenuatzen du. Objektuaren irradiantzia, $x$ distantzia batera, honela adierazten da:

$$R(x) = R(0)\, e^{-b_p x} + \frac{E\gamma(\phi)}{\sigma_e}\left[1 - e^{-b_p x}\right] = R(0)\, e^{-b_p x} + R(h)\left[1 - e^{-b_p x}\right] \quad (2.24)$$

non lehen batugaiak adierazten baitu objektuaren irradiantziaren atenuazio esponentziala distantziarekiko, aerosolaren $b_p$ estintzio-koefizienteak eragindakoa. Bigarren batugaiak ematen du aerosolaren dispertsioak ekoitzitako irradiantzia, muga-balio bateraino, $\frac{E\gamma(\phi)}{b_p} = R(\infty) = R(h)$, non $E$, eguzkiko argiaren eta beste argi-iturri batzuen —hala nola hodeiek edo lurrazalak edo beste objektu batzuek islatutako argiaren— irradiantzia baita; eta $\gamma(\phi)$, aerosolaren bolumeneko dispertsioaren fase-funtzioa. Distantzia handiagotu egiten denean, objektuak gero eta horizontearen antz handiagoa hartzen du, bai irradiantzian, $R(x) \to R(h)$, $x \to \infty$ denean, eta bai kolorean. Objektu bat ezagutzea itxurazko irradiantziaren menpe badago ere, objektua hondotik bereizteko eraren menpeago dago. Horretarako $C$ kontrastea sartzen da, honela definitzen dena: objektuaren irradiantziaren, $R_0$, eta hondoaren irradiantziaren, $R_f$, arteko diferentzia erlatiboa, hots, $C = \frac{R_0 - R_f}{R_f}$. Kontrastea negatiboa da objektua hondoa baino ilunagoa denean, eta positiboa da distiratsuagoa denean. Koschmeider-en ekuazioak ematen du $x$ distantziara dagoen objektu baten kontrastea, horizontea hondotzat hartuta:

$$C(x) = C(0)e^{-b_p x} \quad (2.25)$$

eta $C(0) = \frac{R(0) - R_h}{R_h}$ erlazioak emango du objektuaren kontrastea horizonteare-kiko, zero distantziara, kontraste inherente deitzen dena. Objektu baten kontrastea distantziarekiko esponentzialki gutxituz doa, eta azkenean atalase-kontrastera, $C$(A) iritsiko da, non begiak ezin baitu ezagutu zer diferentzia dagoen objektuaren eta haren inguruaren artean; orduan objektua ikusezina izango da behatzailearentzat. Kontrasteak atalase-balioa lortzen dueneko distantziari *ikuspen* deitzen zaio, eta (2.25)-etik ebaluatzen da, ondoko adierazpidez baliatuta:

$$V = -\frac{1}{b_p}\left(\ln C(\mathrm{A}) - \ln\left|C(0)\right|\right) \tag{2.26}$$

Atalase-kontrastea, $C(\mathrm{A})$, begiaren propietate bat da, eta esperimentalki determinatu behar da, balioetan dispertsitate handia egonik (0,007 eta 0,05 artean). Ohitura da $C(\mathrm{A}) = 0{,}02$ balioa erabiltzea, Koschmieder-ek sartutakoa, eta objektu beltz baten ikuspena, horizontea hondo moduan izanik, $C(0) = -1$, honela adierazten da:

$$V = -\frac{\ln 0{,}02}{b_p} = \frac{3{,}91}{b_p} = V_s \tag{2.27}$$

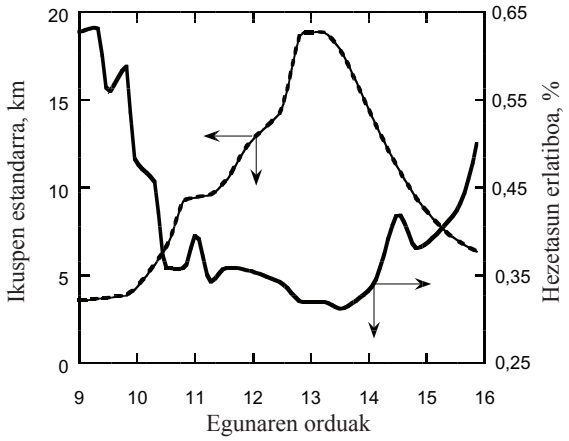
Balio horrek ikuspen estandar, Koschmieder-en ikuspen edo ikuspen-tarte izenak hartzen ditu. Beltzak ez diren objektuentzat, kontraste inherentea $C(0)$ izanik, edo beste altalase-kontraste desberdinentzat, ikuspena honela dator:

$$V = \frac{V_s}{3{,}91}\ln\left[\left|\frac{C(0)}{C(\mathrm{A})}\right|\right] \tag{2.28}$$

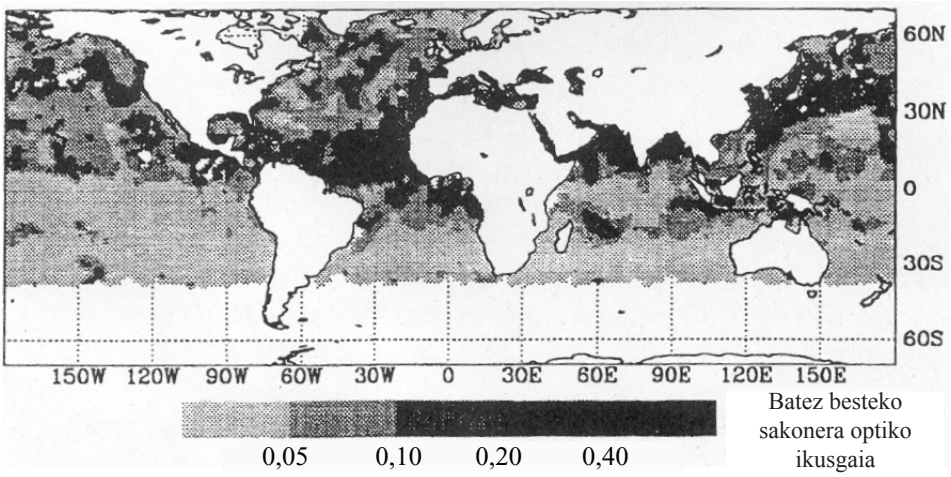
2.14. edo 2.15. tauletako datuetatik abiatuta, (2.27) ekuazioaren bidez, ikuspen estandarraren balioak ebalua daitezke, eta hortik ateratzen da ikuspen maximoa, itsaso ez-kontaminatuaren mailan, 300 km ingurukoa dela; eta balio hori 22 km ingurura murrizten da kontinente ez-kontaminatu batera pasatzen denean; eta inguru kontinental kontaminatuetan —hala nola inguru urbano europarrak— kilometro gutxi batzuetakoa baino ez da. Inguru horietan, 2.13. taulan adierazi zen moduan, aerosolen hezetasunak gehitu egiten du haien partikulen ahalmen dispertsatzailea areagotuz. Efektu hori 2.23. irudian ematen da, non irudikatzen baita ikuspen estandarraren aldakuntza egunaren orduarekiko, aerosolen hezetasunaren aldaketak eragindakoa. Azken adibide gisan, 2.24. irudian, atmosferako aerosolen batez besteko sakonera optikoa ematen da, ozeanoen gainean, sakonera optikoan agertzen diren aldaketak, 0,05 eta 0,40 artekoak izanik (gutxi gorabehera $b_p$-ren balioak 5 eta $40 \times 10^{-6}$ $\mathrm{m}^{-1}$ artekoen baliokideak). Amaitzeko, ikuspenaren eta aerosolen kontzentrazioen arteko erlazio sinple eta egoki bat adierazten da, hots, ondoko erlazioa:

$$V = \frac{1424}{M} \tag{2.29}$$

non $V$, ikuspena baita, km-tan, eguerdian, eta giro lehorrean, eta $M$, aerosolaren masa-kontzentrazioa, $\mu\mathrm{g}\cdot\mathrm{m}^{-3}$-tan adierazita (Kuylenstierna *et al.,* 2002).




**2.23. irudia. Ikuspenaren aldakortasuna Europako inguru urbanoan, egunaren orduarekiko, eta inguruko hezetasunak eragindakoa (Horvath, 1998b), egokitua.**




**2.24. irudia. Atmosferako aerosolaren batez besteko sakonera optikoa, ozeanoen gainazalen gainean, NOAA11 satelite polar orbitalak determinatua, 1991ko maiatzaren 23-29 artean (Harshvardham, 1993)-tik hartua.**

## *2.11. KONTAMINATZAILEEN DISPERTSIOA: METEOROLOGIA*

Kontaminatzaile primarioen kontzentrazioak atmosferan, eta, ondorioz, materialen gainean edo izaki bizien gainean duten eragina, determinatuta dator, ez bakarrik emisio-abiaduren kausaz edo/eta pairatzen dituzten transformazio kimikoen kausaz, baizik eta zentro igorletik barreiatzearen kausaz ere, eta hori, hein handi batean, meteorologiak baldintzatzen du, 2.16. irudian erakusten zen moduan. Aurreko kapituluan aztertu zenez, atmosferaren tenperatura, lehen 10 km-etan, altuerarekin

gutxitu egiten da, eta horrek eragiten du Lurraren arrasean dagoen aire beroa gorantz igotzea eta berarekin kontaminatzaileak arrastatzea, hots, dispertsio konbektiboa, eta ondorioz, haien diluzioa gertatzen da. Hala ere, egoerak egon badaude non inbertsioak gertatzen baitira, eta kasu horietan kontaminatzaileak inbertsio-geruzaren pean geratzen dira, Lurraren arrasean kontzentrazio altuetan metatzen direlarik, kutsapen-arazoak sortuz.

Ez da dispertsio konbektiboa prozesu bakarra zeinaren bidez kontaminatzaile bat atmosferan gora doan; gehitu egin behar da dispertsio molekularra, non molekulen mugimendua gertatzen den haien kontzentrazioan gradiente bat dagoelako. Difusio molekularra Fick-en lege makroskopikoek definituta dator:

1. legea: $$\Gamma_{\mathrm{i}} = -D_{\mathrm{i}} \frac{\partial N_{\mathrm{i}}}{\partial z} \qquad (2.30)$$

2. legea: $$\frac{\partial N_{\mathrm{i}}}{\partial t} = D_{\mathrm{i}} \frac{\partial^2 N_{\mathrm{i}}}{\partial z^2} \qquad (2.31)$$

Lege hauek definitzen dute i kontaminatzailearen $N_{\mathrm{i}}$ kontzentrazioaren denborarekiko aldaketa (kontzentrazioa, molekula zati bolumen-unitate moduan adierazita), fluido jakin batean, airea gure kasu honetan. Egiatan, difusio-prozesuaren eragilea ez da $\frac{\partial N_{\mathrm{i}}}{\partial z}$ gradientea, baizik eta aldian aldiko gradientearen eta orekara heltzean lortuko litzatekeen gradientearen arteko diferentzia, hau da, (2.30) ekuazioa beste era honetara idatzi ahal izango da:

$$\Gamma_i = -D_{\mathrm{i}} \left[ \frac{\partial N_{\mathrm{i}}}{\partial z} - \left( \frac{\partial N_{\mathrm{i}}}{\partial z} \right)_e \right]$$

Egiatan, orekan, i-ren kontzentrazioa berdina izango da espazio osoan zehar, eta $\left( \frac{\partial N_{\mathrm{i}}}{\partial z} \right)_e = 0$, eta kasu horretan, goiko ekuazio hori jatorrizko (2.30) bilakatzen da. Bestalde, i kontaminatzaile baten kontzentrazioa adierazteko ohiko modua, haren nahaste-erlazioaren bidez, $x_{\mathrm{i}}$, egitea da, $N_{\mathrm{i}}$-rekin honela erlazionatuta dagoena: $N_{\mathrm{i}} = x_{\mathrm{i}} N$, non $N$, airearen kontzentrazio totala baita. Hori kontuan hartuta, Fick-en legeak, (2.30) eta (2.31) ekuazioek emandakoak, era honetara geratuko dira, nahaste-erlazioen bidez adierazita:

$$\Gamma_{\mathrm{i}} = - D_{\mathrm{i}} N \frac{\partial N_{\mathrm{i}}}{\partial z} \tag{2.32}$$

eta

$$\frac{\partial N_{\mathrm{i}}}{\partial t} = D_{\mathrm{i}} \left[ \frac{\partial N}{\partial z} \frac{\partial x_{\mathrm{i}}}{\partial z} \times N \frac{\partial^2 x_{\mathrm{i}}}{\partial z^2} \right] \tag{2.33}$$

$\frac{\partial N}{\partial z}$ bariazioa, (1.12)-an adierazitako presio-gradientearen antzekoa da, eta biok *H* eskala-faktorearen bidez erlaziona daitezke, ondoko adierazpenaren bidez:

$$\frac{\partial N}{\partial z} = - \frac{N}{H} - \frac{N}{T} \frac{\partial T}{\partial z}$$

eta balio hori (2.33)-an ordezkatuz, zera lortzen da:

$$\frac{\partial x_{\mathrm{i}}}{\partial t} = D_i \left[ \frac{\partial^2 x_{\mathrm{i}}}{\partial z^2} - \frac{1}{H} \frac{\partial x_{\mathrm{i}}}{\partial z} - \frac{1}{T} \frac{\partial x_{\mathrm{i}}}{\partial z} \frac{\partial T}{\partial z} \right] \tag{2.34}$$

Adierazpen horrek ematen du i kontaminatzailearen nahaste-erlazioaren aldakuntza denborarekiko eta altuerarekiko, baldintza atmosferiko jakin batzuetan, *T*-ren bidez, *H* altuera-eskalaren bidez eta $\frac{\partial T}{\partial z}$ gradiente adiabatikoaren bidez zehaztuta datozenak. Nahaste-erlazioaren bilakaera iturriarekiko, distribuzio gausstar bat da, non distribuzioaren zabalera difusio-koefizientearekin erlazionatuta baitago: $\sigma^2 = 2\,Dt$. Bestalde, $\sigma$ luzera erlazionatuta dago i molekula batek, *t* denboraren ondoren, egin duen distantziaren karratuaren batez bestekoarekin, baldin eta egiten duen mugimendua browndarra (zorizkoa) bada, eta distantzia hori iturritik abiatuta neurtzen bada; hau da, *D* zuzenki erlazionatuta dago difusioaren izaera fluktuatzailaren interpretazio molekularrarekin, eta balioa $D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$ da, non $\bar{v}$, i molekularen batez besteko abiadura baita, *T* tenperaturan, eta $\lambda$, batez besteko ibilbide askea (kolisioen arteko distantzia). 6. kapituluan sakonduko da difusio molekularreko prozesuetan, hiru dimentsiotara hedatuta.

Kontaminatzaileen garraiora eta dispertsiora (edo kontzentraziora) ekarpenak egiteaz gain, badaude beste faktore meteorologiko batzuk, troposferako kimikan paper garrantzitsua jokatzen dutenak: tenperatura, eguzkiaren erradiazioaren

intentsitatea, lainoen (edo behe-lainoen) presentzia... Adibidez, behe-lainoetako ur-tantatxoek fase likidoa hornitzen dute, beharrezkoa dena $SO_2$-a $H_2SO_4$ bilaka dadin, hain zuzen, aerosol naturaletan eta antropogenikoetan agertzen den sulfatoa, eta bortizki kontaminatutako atmosfera urbanoetako pH-a 3 baino baxuagoa duten behe-lainoek erakutsi duten moduan. Euria bera ere kontaminatzaileen jalkitzearen (bide hezea) bitarteko bat da, eta hori demostratzen da nola, euria egin eta gero, aireak garbiagoa ematen duen, denok noiz edo noiz izan dugun sentipena.

Laburtuz, eta hurrengo kapituluetan ikusiko den moduan, parametro meteorologikoak erabat garrantzitsuak dira, ez bakarrik kontaminatzaileen dispertsioa eta garraioa determinatzen dituztelako, baita haien kimika baldintzatzen dutelako ere.

## *2.12. AIREAREN KALITATEAREN IRIZPIDEAK*

Gure Airearen Kontaminazio Sistemaren azterketa egiten jarraitzeko, hurrengo atala ondoko hauei dedikatuko diegu: kontaminatzaile primarioek pairatzen dituzten erreakzioen ikerketari, eta, hala badagokie, kontaminatzaile primarioak kontaminatzaile sekundario bilakatzeari, hori izanik troposferaren eta estratosferaren kimiken helburua, zeinari datozen kapituluetan ekingo zaion. Ondoren, azpimarratu egin beharko litzateke bai kontaminatzaile primarioek bai sekundarioek materialen gainean eta izaki bizidunen gainean eragiten duten inpaktuaren ikerketa; ikerketa zehatz hori ingurumenaren kimika fisiko baten helburuetatik kanpo geratzen da. Hori ez da eragozpena noizean behin kontaminazioaren efektu deigarrienetariko batzuei arreta berezia eskaintzeko. Testuinguru horretan komenigarria da aipatzea ezen oso ondo aztertuak izan direla eta informazio ugaria dagoela kontaminatzaile batzuek eragiten dituzten pertsonen, landareen eta materialen gaineko efektuen gainean, kontaminatzaileok inguru kontaminatuetan ohikoak diren kontzentrazioetan agertzen direnean. Eskuarki sei dira airearen kalitatearen irizpideak definitzen dituzten kontaminatzaileak: aztertzen ibili garen sei kontaminatzaile primarioak (amoniakoa eta KOLMSak salbu) gehi ozonoa eta beruna. 2.15. taulan erakusten dira EBk (Europar Batasunean), AEBk eta OMEk emandako Airearen Kalitatearen gaineko Arauetan agertzen diren balioak. Balio horiek muga-balioak dira, osasuna prebenitzeko eta ongizate publikorako gomendatuak.

Arauok forma hau dute: A/B eta C, non A, batez besteko kontzentrazioa B denboran baita, eta C, aipatutako kontzentrazio-mailak gaindi daitezkeen kopurua/urteko. Horrela, Europar Batasunerako $SO_2$-arentzat emandako balioak 350 / 1 h eta 24 h dira, eta zera adierazten dute: $SO_2$-aren batez besteko kontzentrazioa, ordu batean, ezin dela 350 $\mu g\ m^{-3}$ baino handiagoa izan, eta hori ezin dela urtean 24 aldiz baino gehiagotan gainditu (urtean 24 h baino gehiago). Alde honetan esan behar da OMEk (Osasunaren Mundu Erakundea) emandako araua, kontaminatzaile berberarentzat eta denbora-tarte berberarentzat, hertsiagoa dela: ezin daiteke gainditu behin ere, eta urtean zehar, 350 $\mu g \cdot m^{-3}$-ko orduko batez besteko kontzentrazioa. Puntu horretan

sakonduz, zenbait gobernuk derrigorrez bete behar diren arauak ematen dituzte, aldian behin eguneratzen direnak, iturri desberdinetatik egozten diren kontaminatzaileak gutxitzeko asmoarekin. Horien artean daude ibilgailu automobilen motorretako emisioen muga-kantitateak, eta 2.16. taulan ematen dira 1980ko, 1993ko eta gaur egunean (1998) Ipar Amerikako estatuetan indarrean dauden muga-balioak. 2.17. taulan ematen dira Europar Batasunean indarrean daudenak, gero eta zorrotzagoak direnak.

Kontaminatzaileen isuriaren gaineko legislazio gero eta hertsiagoaren ondorioak positiboak izan dira inguruaren kontaminazioren aurrean; horrela, Erresuma Batuko 1956.eko *Clean Air Act* (Aire Garbiaren Legea) delakoaren ondoren, zeina berokuntzarako sufre-eduki altuko ikatzaren eliminazioaren alde agertu baitzen eta ikatz hori gas naturalarekin eta elektrizitatearekin ordezkatzearen alde, ikusi zen $SO_2$-aren hirietako batez besteko kontzentrazioa gutxitu egin zela, 188 $\mu g \cdot m^{-3}$-tik 1958.ean, 144 $\mu g \cdot m^{-3}$-raino 1970.ean, eta 73 $\mu g \cdot m^{-3}$-raino 1973.ean. Gainera, 1993-95 hirurtekoan, ez zen inon gainditu egun baterako ezarritako maximoa. Adibide hori ohikoa da garatutako erresumetan, non, partikulen salbuespenarekin, azken bi hamarkadetan atmosferako kontaminatzaileen kontzentrazioa gutxituz joan baita, eta hori da 2.1., 2.4., 2.7. eta 2.10. irudiek erakusten dutena $SO_2$-arentzat, CO-arentzat, $NO_x$-arentzat eta KOLSMarentzat, hurrenez hurren, baina horrek ez du kentzen batzuetan eta hiri handietan, gobernuek edo OMEk ezarritako mugak gainditzea, 2.18 taulak erakusten duen moduan. Bertan, 2008-2010 hirurtekoan, 2.15. taulan eman diren EBk eta OMEk ezarritako mugak gainditu zituzten mailetan egondako Europar Batasuneko populazioaren portzentajea ematen da, eta hori azken hamarkadan EBko emisioak bortizki gutxituz joan diren arren (ikus 2.2., 2.5., 2.8., 2.11. eta 2.14. irudiak).

**2.15. taula. EBren, AEBren eta OMEren Airearen Kalitatearen Arauen laburpena.**

| Kontaminatzailea | Kontzentrazioa ($\mu g \cdot m^{-3}$)/batez besteko denbora EB | AEB | OME | Gehiegizkoak, urteko |
|---|---|---|---|---|
| $SO_2$ | 350/ 1 h<br>125/ 1 d | 196/ 1 h | 500/ 10 m<br>20/ 24 h | 24 h (EB)<br>3 d (EB) |
| CO[a)] | 10/ 8 h | 40/ 1 h<br>10/ 8 h | 30/ 1 h<br>10/ 8 h | 1 (AEB)<br>1 (AEB) |
| $NO_2$ | 200/ 1 h<br>40/ 1 a | 190/ 1 h<br>100/ 1 a | 200/ 1 h<br>40/ 1 a | 18h (EB) |
| $O_3$ | 120/8 h[b)] | 235/ 1 h<br>150/ 8 h | 100/ 8 h | 25 d (EB)[b)] |
| PM2,5 | 25/1 a | 35/ 24 h<br>15/ 1 a | 25/ 24 h<br>10/ 1 a | |
| PM10 | 50/1 d<br>40/1 a | 150/ 24 h | 50/ 24 h<br>20/ 1 a | |
| Pb | 0,50/1 a | 0,15/ 3 m | 0,50/ 1 a | |

[a)] $mg \cdot m^{-3}$ ; [b)] Eguneko maximoa, 8 orduko periodoetan.

**2.16. taula. Muga-balioak ibilgailu automobilen emisioetarako, Ipar Amerikan.**

| Nazioa | HSM | | | CO | | | $NO_x$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1980[a] | 1993[a] | Egungoa[b] | 1980[a] | 1993[a] | Egungoa[b] | 1980[a] | 1993[a] | Egungoa[b] |
| Kanada | | 0,41 | 0,053 | | 3,4 | 2,6 | | 1,0 | 0,043 |
| AEB | 0,41 | 0,41 | 0,053 | 7,0 | 3,4 | 2,6 | 2,0 | 1,0 | 0,043 |
| Mexiko | 4,8 | 0,4 | 0,047 | 53 | 3,4 | 2,11 | | 1,0 | 0,068 |

[a] (g/1000g) ; [b] (g/km).

**2.17. taula. Emisio estandarrak, g·km$^{-1}$-tan, kategoria eta teknologia desberdineko ibilgailuentzat, EBn.**

| Ibilgailua | Maila | Zuzentaraua | Jartz. urtea | CO | HC + $NO_x$ | HC | $NO_x$ | PM |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Euro 1 | 91/441/EEC | 1993 | 3,16 ; 5,17; 6,9 | 0,97 ; 1,4 1,7 | | | |
| Bidaiariak | Euro 2 | 94/12/EC | 1997 | 2,20 ; 4,00 5,00 | 0,50 ; 0,65 0,80 | | | |
| | Euro 3 | 98/69/EC I | 2001 | 2,30 ; 4,17 5,22 | | 0,20 ; 0,25 0,29 | 0,15 ; 0,18 0,21 | |
| Gasolina | Euro 4 | 98/69/EC II | 2007 | 1,00 ; 1,81 2,27 | | 0,10 ; 0,13 0,16 | 0,08 ; 0,10 0,11 | |
| | Euro 5 | Reg. 715/2007 | 2010 | 1,0; 1,81 2,27 | | 0,075; 0,13 0,16 | 0,06 ;0,075 0,082 | 0,005; 0,005 0,005 |
| | Euro 6 | Reg 715/2007 | | 1,0; 1,81 2,27 | | 0,10; 0,13 0,16 | 0,06 ;0,075 0,082 | 0,005; 0,005 0,005 |
| | Euro 1 | 93/59/EEC | 1994 | 2,72 ; 5,17 6,9 | 0,97 ; 1,4 1,7 | | | 0,14 ; 0,19 0,25 |
| Komertziala | Euro 2 | 96/69/EC | 1997 | 1,0 ; 1,25 1,5 | 0,70 ; 1,0 1,2 | | | 0,08 ; 0,12 0,17 |
| Arina | Euro 3 | 98/69/EC I | 2002 | 0,64 ; 0,80 0,95 | 0,56 ; 0,72 0,86 | | 0,50 ; 0,65 0,78 | 0,05 ; 0,07 0,10 |
| Gasolioa | Euro 4 | 98/69/EC II | 2007 | 0,50 ; 0,63 0,95 | 0,30 ; 0,39 0,46 | | 0,25 ; 0,33 0,39 | 0,025 ; 0,04 0,06 |
| | Euro 5 | Reg. 715/2007 | 2010 | 0,50 ; 0,63 0,74 | 0,23 ; 0,295 0,35 | | 0,18 ; 0,235 0,28 | 0,005 ; 0,005 0,005 |
| | Euro 6 | Reg. 715/2007 | Pr. 2015 | 0,50 ; 0,63 0,74 | 0,17 ; 0,195 0,215 | | 0,08 ; 0,105 0,125 | 0,005 ; 0,005 0,005 |

Ibilgailu komertzial arinei dagozkien hiru zenbakiak ibilgailuen hiru tamainei dagozkie: hurrenez hurren, masa < 1305 kg; masa < 1760 kg eta masa > 1760 kg.
Reg. = Arautegia; Pr. = Proposatua.

**2.18. taula. Europako populazio urbanoaren portzentajea, EBak eta OMEk ezarritako kontzentrazio-atalasea baino kontzentrazio altuagoetara agertua [a]**

| Kontaminatzail. | EBko erref. balioa | Atalasetik gora egondako populazioaren %-a | OMEren erref. balioa | Atalasetik gora egondako populazioaren %-a |
|---|---|---|---|---|
| PM2,5 | 20/1 a | 16–30 | 10/1 a | 90–95 |
| PM10 | 50/1 d | 18–21 | 20/1 a | 80–81 |
| $O_3$ | 120/8 h | 15–17 | 100/8 h | >97 |
| $NO_2$ | 40/1 a | 6–12 | 40/1 a | 6–12 |
| $SO_2$ | 125/1 d | <1 | 20/24 h | 58–61 |
| CO | 10/8 h | 0–2 | 10/8 h | 0–2 |

[a] (EEA, 2012b)

Argi dago gobernuek jarritako emisioen gutxipen progresiboak exigitzen duela iturrietan kontrol-neurriak hartzea, eta kasu askotan teknologia berriak hartzea ere, hala nola bihurgailu katalitikoekin hornitutako automobilak, motorraren irteeran jarritakoak. 2.25. irudian ematen da bihurgailu monolitiko baten eskema. Gehien erabilitako katalizatzaileak «hiru bideko» deritzenak dira, eta horrela deitzen dira murriztu ahal dituztelako hiru kontaminatzaile nagusiak: CO, HC (hidrokarburoak) eta $NO_x$, eta haien balioak legislazioak agindutako mailetatik behera eramaten dituztelako. Egituraren aldetik, kordieritazko ($5SiO_2 \cdot 2Al_3O_3 \cdot 2MgO$) armazoi bat dute, abaraska-formakoa, oso geruza porotsu batez estalia, geruza hori % 90 inguru $Al_2O_3$-γ da gehi oinarri metalikoa duen aditibo-nahaste bat, nagusiki Ce, Zr, La, Ni, Fe eta alkalinoen oxidoak, katalizatzailearen aktibitatea hobetzen dutenak. Metal nobleak, Pt, Pd eta Rh, estaliaren gainean finkatzen dira, eta funtzio bikoitza dute:

*a*) Nitrogenoaren oxidoak gutxitzea, horretarako erreduktore moduan hidrokarburo ez-erreak erabiliz: CO-a eta $H_2$-a:

$$H_2O + HC \rightarrow H_2 + CO$$

$$2\,H_2 + 2\,NO \rightarrow N_2 + 2\,H_2O \qquad \text{Rh (katalizatzailea)} \qquad (2.35)$$

*b*) Hondar-erregaiaren eta CO-aren oxidazioa, $CO_2$-rainokoa:

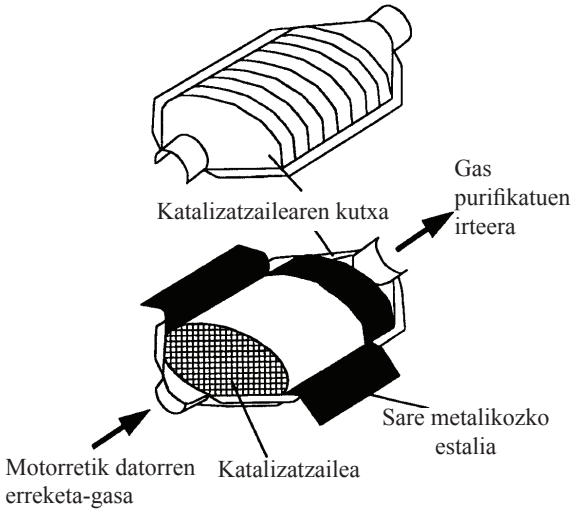
$$2\,CO + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$HC + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \text{Pt/Pd (katalizatzailea)} \qquad (2.36)$$

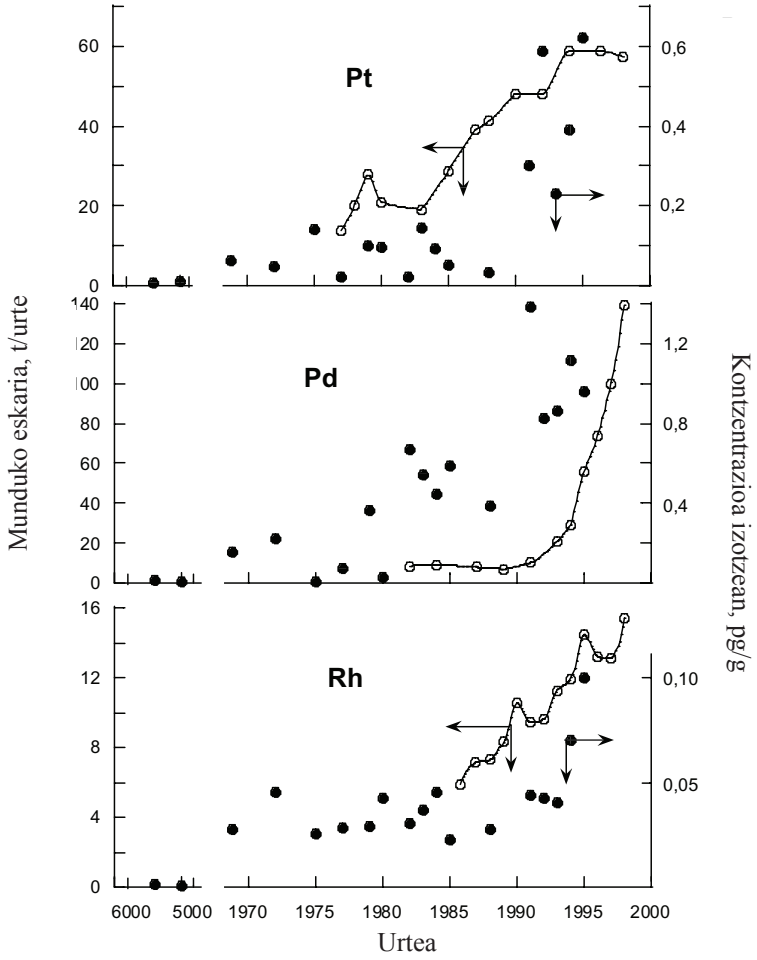
Bihurgailu hauekin, erregaiaren, CO-aren eta $NO_x$-aren emisioak % 80-90 gutxitu egiten dira. Europako gasolinazko ibilgailuetan ohiko nahasteak Pt/Rh edo Pd/Rh dira, haien proportzioa 5:1 izanik. Katalizatzaile hauen erabilerarekin arazo bat sortzen da, hots, katalizatzailearen gainazaletik askatu egiten dela Platinoaren Taldeko Metalen (PTM) parte bat, eta, ostean, ingurumenean barreiatu, dispertsatu eta biometatu egiten da. Horrela, PTMek eragindako kontaminazioaren azterketa

baten gainean europar proiektu baten emaitza partzialek erakutsi dute nola, egiatan, PTMen presentzia ibilgailuen trafikoarekin erlazionatuta dagoen, batik bat hirietako aerosoletan eta errepideetako hautsetan metatuz, are gehiago zirkulazioa zenbat eta dentsoagoa izan; horrela Madrilen neurtu dira ondoko batez besteko balioak: aerosoletan 12,8 $pg \cdot m^{-3}$ Pt eta 3,3 $pg \cdot m^{-3}$ Rh; eta kaleetako hautsean, 317 $ng \cdot g^{-1}$ Pt eta 74 $ng \cdot g^{-1}$ Rh (Gómez *et al.,* 2001). Ikusten denez, kontaminazio mota baten eliminazioak (ihes-hodietako gasena) beste kontaminazio mota bat (PTMena) eragin du; azken kontaminazio hori agertu egin da toki urrunen eta aratzenetan, hala nola Groenlandiako izotzetan. Adierazgarria da 2.26. irudia, non korrelazioak ikusten baitira bihurgailuak ekoizteko erabilitako PTMen kontsumoaren eta Groenlandiako izotzetako haien kontzentrazioaren artean.

Neurri zuzentzaileak *in situ* hartuta, gure Airearen Kontaminazio Sistemak errepresentatzen duen zikloa itxi egin da. Hala ere, hurrengo atalean barne-espazioetako kontaminazioa laburki iruzkinduko da.




**2.25. irudia. Bihurgailu monolitiko baten eskema (Van Diepen *et al.,* 1999), egokitua.**




**2.26. irudia. Korrelazioa bihurgailu katalitikoetan erabiltzeko Pt-aren taldeko metalen eskariaren eta haien kontzentrazioak Groenlandiako izotzetan eta elurretan (Brabante *et al.*, 2001).**

## *2.13. KONTAMINAZIOA BARNE-ESPAZIOETAN*

Kontaminazioaz pentsatzen denean, burura datorren irudia hau ohi da, gure hiriak estaltzen dituzten atmosfera ilun horiek, batez ere negukoak, edo/eta atmosfera narritagarri horiek, eztul edo negar eginarazten digutenak, edo/eta basoei eragiten dieten euri azidoak. Halaber, kontaminatzaileen kontzentrazioez pentsatzen denean, burura datorrena neurgailuak dira, finkoak zein higikorrak, kaleetan, kontaminazio-iturrietan (lantegietan), errepideetan eta beste hainbat tokitan kokatuak, baina ez gure logeletan. Ez gara konturatzen pertsona gehienak denboraren parterik handienean

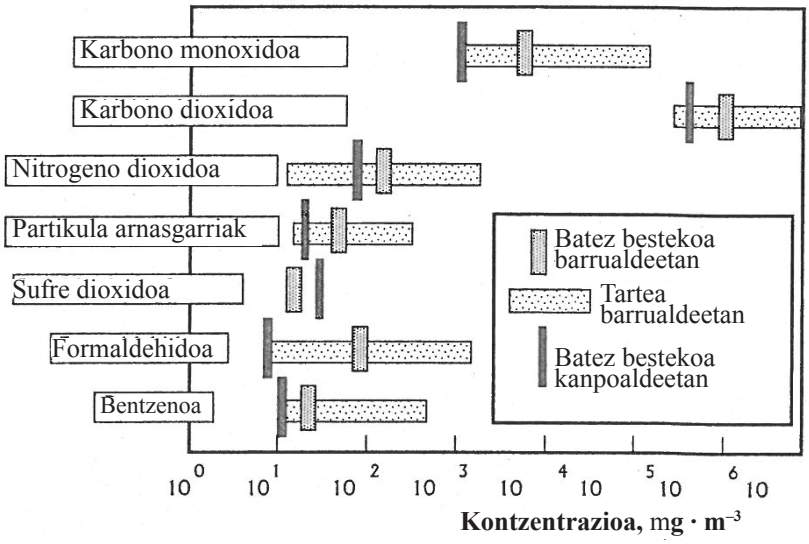
barne-espazioetan (bulegoak, ikasgelak, etxebizitzak...) gaudela, hau da, eraikinen barneko aldean dauden kontaminatzaileen eraginen pean ageriago gaudela kanpo-kontaminatzaileen eraginen pean baino, nahiz eta azken horien jatorria, garraioa, erreakzioak eta ondorioak izan gure ikerketaren gaia.

Bada, eraikuntza-gaietan gailenduz doazen jarduerek —esaterako, eraikin energetikoki efizienteak, eraikin adimendunak—, beste ezaugarri batzuen artean isolamendu hobeagoa inplikatzen dutenak, eta horiekin batera tximiniak jartzearen modak, edo/eta egurra zein beste edozein azpiproduktu begetal erretzen duten berogailuak jartzearenak, edo etxebizitza familiabakarretako gasoliozko berokuntza-sistemek zera ekartzen dute, eraikin horien barruan —nahiz eta kontaminatzaileen kontzentrazioak eraikin batetik bestera desberdinak izan— kontaminatzaile horietako batzuen kontzentrazioak handiagoak izatea kanpoan ohikoak direnak baino, 2.27. irudian adierazten den moduan, kontaminatzaile primarioetatik laurentzat, eta bentzenoarentzat, HSM (Hidrokarburoak Salbu Metano) direlakoen adibide gisan. Halaber, irudian, eraikin barruetako kontaminatzaile garrantzitsuenaren eta eztabaidatuenaren (asbestoarekin batera) barne- eta kanpo-kontzentrazioak adierazten dira, hau da, formaldehidoarenak. Etxe barruetako kontaminatzaileen eraginen pean hain denbora luzeetan egon gaudelarik, eta baldintza jakin batzuetan haien kontzentrazioak ohiz kanpokoak direlarik, ematen du Etxe barruetako Kimika Atmosferikoa moduko azpidiziplina batek interes handikoa izan zitekeela, baina, gure kasuan, etxe barruetako kontaminazioarekin lotutako kimika fisikoa eta inguruko airearena berbera denez, desberdintasunak, daudenean, testuaren zehar eztabaidatuko dira.

Barrualdeetan agertzen den kontaminatzaile baten kontzentrazioa ondoko faktore hauen menpe dago:

- Kontaminatzaile horrek kanpoaldean duen kontzentrazioaren menpe, eta kontaminatzaileak urtaroekin, orduarekin, toki geografikoarekin... izan ditzakeen aldaketen menpe; kontaminatzaile primario desberdinentzat faktore horiek jadanik aztertu dira.
- Kanpoaldearekin egiten den aire-trukaketaren abiaduraren menpe (aireztapena)
- Barnealdearen iturri propioen menpe, bai pasiboak: barnealdean presente dauden materialak (altzariak, eraiketa-materialak, eta beste objektu batzuk); eta bai aktiboak: bizilagunen kopurua eta bertan egiten diren jardunbideak.

Badirudi kontaminatzaile primario bakoitzaren gainean gorago egin den moduko azterketa sakon bat egitea testuingurutik kanpo dagoela; hemen bakarrik sakonduko da, eta laburki, gizakiaren osasunaren gainean gehien eragin dezaketen haietan. KOLSMekin hasita, jadanik 1986an egin zen bilduma bat, ordura arte eta nazionalitate desberdinetako egileek identifikatutako 307 konposaturekin (Berglund *et al.,* 1986), eta urte gutxi batzuk geroago OMEk Italiako, Holandako, AEBetako




**2.27. irudia. Barrualdeetako eta kanpoaldeetako kontzentrazioen arteko erkaketa, hainbat kontaminatzailerentzat.**

AEBko eta Alemaniako etxebizitzetan egindako ikerketen emaitzen bilketa egin zuen, eta argitaratu zuen emaitza-taula bat, batez besteko etxe baten ordezkatzaileak direla kontsidera daitekeena (OME, 1989), eta bertoko datuetariko batzuk 2.19. taulan ematen dira; taula berean sartu dira, halaber, iturri batzuk eta atalase-balioak edo kontzentrazio maximo onargarriak. Ikus daitekeenez, eta barnealdeko kontzentrazioak kanpoaldekoekin erkatu ahal izan den kasu guztietan, behatu da haiek, barnealdekoak, altuagoak direla; gauza bera ikusten da (Brown *et al.,* 1994) erreferentzian, barnealdeetan egindako KOLen neurketen berrikuspen zabal batean.

**2.19. taula. KOLSM batzuen kontzentrazioak eta iturriak, barnealdeetan (OMS, 1989).**

| *Kontaminatzailea* | Kontzentrazioa, $mg \cdot m^{-3}$ | | | | *Iturriak* [b] | *AB* [c], $mg \cdot m^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Barnealdeak* | | | *Kanpoald.* [a] | | |
| | 50. pertzentila | 90. pertzentila | Batez-bestekoa | | | |
| *n*-hexano | 10 | 20 | 10 | | D, GO | 1800 |
| *n*-oktano | 5 | 10 | 5 | | D, GO | 1450 |
| *n*-undekano | 5 | 25 | 10 | | D, GO | |
| *n*-hexadekano | 1 | 5 | 1 | <0,3 | D, GO | |
| 2-metilhexano | 5 | 100 | 5 | 2 | D, GO | |
| ziklohexano | 10 | 100 | | 1 | K, D | 1050 |
| bentzeno | 10 | 20 | 10 | 3 | GO, T | 30 |
| tolueno | 65 | 150 | 80 | 5 | GO, D | |
| *m*,*p*-xileno | 20 | 40 | 20 | 2 | GO, D | 435 |
| limoneno | 15 | 70 | 30 | | | |
| α-pineno | 10 | 20 | 10 | | | |
| kloroformo | 3 | 15 | 10[d] | | EA | 50 |
| diklorometano | <10 | <10 | 17[d] | | D | |
| trikloroetileno | 5 | 20 | | <2 | D, OK | 270 |
| klorobentzeno | <0,5 | 10 | 1 | | D, EA | 350 |
| *n*-butanol | <1 | 3 | 1 | | D | |
| isobutanol | 1 | 5 | 2 | | D | |
| 2-etilhexanol | 1 | 5 | 2 | | D, K | |
| etil metil zetona | 5 | 10 | 1 | | D | 590 |
| formaldehido | 25 | 60 | 40 | | I | 1,0 |
| naftaleno | 2 | 5 | | | D, SK | 50 |

[a] Konposatu horietako batzuentzat balio gaurkotuagoak, inguru desberdinentzat, 2.7. taulan.
[b] D=Disolbatzailea, GO=Gasolinen Osagaia, K=Kola, T=Tabakoa, EA=Edateko Ura, OK=Orbanak Kentzekoa, EA=Ehunetako Aditiboa, P=Plastifikatzailea, I=Isolatzailea (formaldehido-erretxinak), SK=Sits-Kontrakoa; [c] AB=Atalase-balioa; [d]Balio batezbesteko geometrikoak, hemendik: Brown *et al.,* 1994.

2.19. taulan ematen diren datuek ez dute esan nahi bertan aipatzen diren konposatu guztiak agertzen direnik barnealdeko inguru guztietan, zeren eta batzuen edo besteen presentzia giro konkretu baten kanpo/barne iturrien araberakoa izango baita. B/K erlazioen analisiak (Barnealdeko kontzentrazioen eta Kanpoaldeko kontzentrazioen arteko erlazioak) lagundu dezake iturrien kokapena eta kontribuzioa bereizten. Horrela, eta kanpo-iturri batek gauzatzen duen eraginaren adibide moduan, trafikoa aipatu egin daiteke, eta hark dituen harremanak hidrokarburo aromatikoekin, eta oro har, KOLen presentziarekin, barnealdeetan; hori 2.20. taulan ikus daiteke, non Hannover-en burututako ikerketa baten emaitzak erakusten diren. Taulan sartzen dira bi barne-girorentzako kontzentrazioak eta B/K erlazioak, geografikoki hurbilak daudenak: bata, landa-girokoa, trafiko gutxikoa, eta bestea hiri-girokoa, trafiko dentsoarekin; halaber, ematen da Alemaniako eskualde horretako biztanleek pairatzen dituzten batez besteko esposizio pertsonalak (EP). Datu horietatik hainbat ondorio atera daitezke, hala nola:

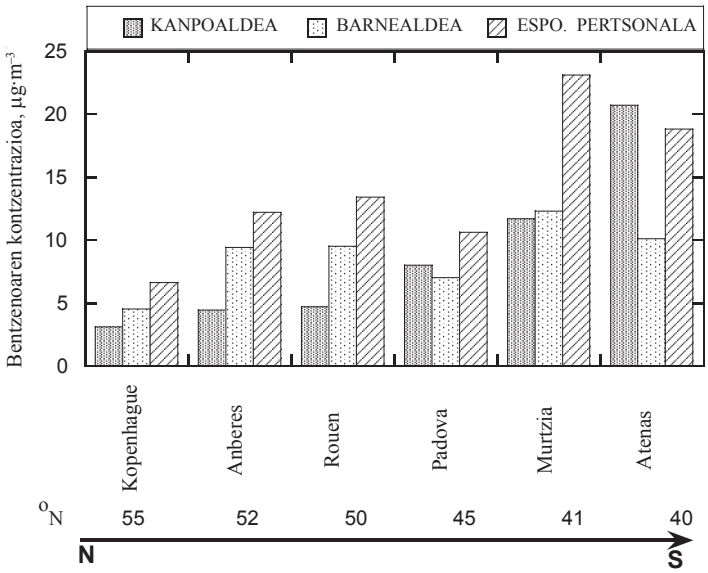
**2.20. taula. Trafikoaren eragina barnealdeko kontzentrazioetan*.**

| Aromatikoa | Urbanoa (trafiko dentsoa) | | | | Landakoa (trafiko eskasa) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Kontzentrazioa, $\mu g \cdot m^{-3}$ | | | B/K | Kontzentrazioa, $\mu g \cdot m^{-3}$ | | | B/K |
| | B | K | EP | | B | K | EP | |
| Bentzeno | 3,46 | 9,6 | 4,27 | 1,1 | 2,38 | 1,3 | 3,33 | 1,5 |
| Tolueno | 25,28 | 25,7 | 24,01 | 3,5 | 30,82 | 2,2 | 29,47 | 9,2 |
| Etilbentzeno | 2,66 | | 2,99 | 1,2 | 3,03 | | 2,63 | 6,2 |
| *m*/*p*-xileno | 7,11 | | 7,64 | 1,2 | 7,15 | | 7,09 | 6,6 |
| *o*-xileno | 2,30 | | 2,82 | 1,1 | 2,14 | | 2,21 | 6,1 |
| Σ xilenoak | 9,41 | 27,6 | | 1,1 | 9,29 | 2,0 | | 6,4 |
| ΣKOLak ,ppb | (14,0) | (11,8) | | | (9,6) | (6,1) | | |

* Kontzentrazioaren balioak, batezbesteko aritmetikoak dira; B/K erlazioak, batezbesteko geometrikoekin ebaluatu dira (Ilgen *et al.,* 2001a). Esposizio Pertsonalaren balioak (EP), erreferentzia honetatik hartuta: (Ilgen *et al.,* 2001b).

- Trafiko dentsoaren eskualdeetako unitatetik oso hurbil dauden erlazioek, kontaminatzaile guztientzat, toluenoarentzat izan ezik, ematen dute oreka-baldintzak lortu direla edo ia lortu direla barnealdeko eta kanpoaldeko aireen artean.
- Bentzenoari dagokionez —honek kezkak sortzen ditu, kantzerigenoa baita—, badirudi kanpoko aire kontaminatutik datorrela, hirietako eta landako barnealdeetako balioen erkaketatik ondoriozta daitekeenez.
- Badirudi barne-iturriak direla toluenoaren kontzentrazio altuaren erantzuleak.

Bentzenoa, Europako hirietan nagusiki trafikoaren moduko kanpo-iturri batetatik datorrela 2.28. irudian argi islatzen da, non ematen baitira bentzenoaren kontaminazio-mailak hainbat europar hiritan. Irudian ikusten denez, Europako hirien kontaminazio-maila areagotu egiten da iparraldetik hegoaldera, nahiz eta B/K erlazioak gutxi gorabehera alderantzizko joera duen, unitatea baino balio altuagoekin, Atenasko salbuespenarekin, seguru asko Hego Europako eraikinak irekiagoak direlako eta eraikuntzen akaberak nagusiki ez-organikoak direlako (zeramikak, marmolak edo horma soilak); aldiz, Ipar Europan, ugariak dira alfonbrak, linoleoa eta egurrak (Cocheo *et al.,* 2000). Puntu honetara iritsita, barne-inguru desbedinetako KOLen kontzentrazioak erkatzerakoan, kontuz aritzea komeni da, zeren eta KOL desberdinek era desberdinetan interakzionatzen dute barnealdeko materialekin. Horrela, ikerketa batean aztertu zen nola erantzuten zuten zortzi KOLen esposizioarekiko (eta horien artean isopropanola, zenbait hidrokarburo aromatiko eta zenbait halokarbono zeuden) hainbat materialek: alfonbrak, zoru binilikoak, tapizak, lauza antizaratak, arbelak (klarionarekin idaztekoak), eta, beste batzuen artean, ondoko ondorioak atera ziren:




**2.28. irudia. Bentzenoaren urteko batez besteko kontzentrazioen aldaketak latitudearekiko, eta esposizio pertsonala Europako hainbat hiritan (Cocheo *et al.,* 2000).**

– Erlazio zuzen bat dago ondoko bi hauen artean: bata, adsortzio-desortzio orekak defintitzen dituzten parametroak, eta bestea, KOL desberdinen bapore-presioak eta oktanol-aire banaketa-koefizienteak (ikus 5.6).

– Alfonbrak ziren KOL apolarren hustubide eraginkorrenak, bestalde, polarren kasurako, hustubide nagusia ezkoztatu garbia zen.

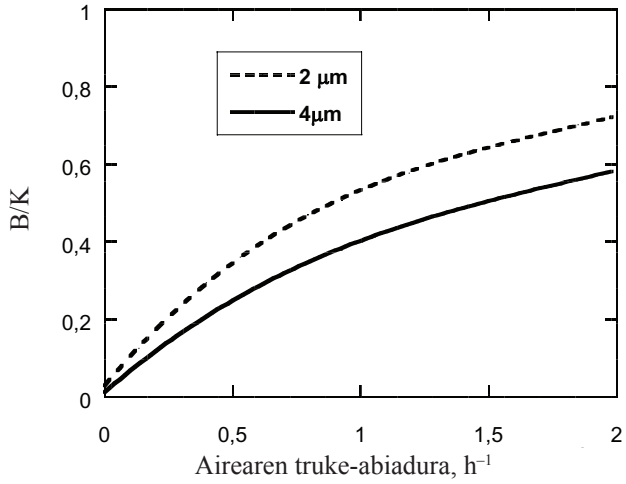
Aipatutako hidrokarburo aromatikoen adibide horiek beste KOL askotara heda daitezke, eta beraren gainean argitaratutako artikulu kopuru nabarmenagatik aipagarria da formaldehidoa, zeinaren emisio-iturri garrantzitsuenak, zigarreten keaz gain, produktu sintetikoak diren, hala hola egurraren eta ehunen adhesibo zenbait; gainera, gortinen eta alfonbren tindaketan ere erabiltzen da, eta hainbat polimero termoegonkorretako osagai moduan ere, hala nola urea-formaldehido bitsean, isolatzaile gisan erabilia. Erretxina horietako formaldehido-soberakinak hormak trebesatzen ditu, eta prozesu hori erlatiboki bizkorra da (15-20 egunetan, eraikin berri baten formaldehidoaren barne-kontzentrazioa 125-150 ppb-tik 20 ppb-ra jaitsi daiteke), nahiz eta gero, hezetasunaren presentzian, erretxinek formaldehidoa jariatzen segitzen duten, zeren eta hidrolisi-prozesuen bidez despolimerizatzen baitira; horrela, formaldehido-edukia aldakorra da tenperaturaren eta hezetasun-graduaren arabera, eraikinaren adinaz dependitzeaz gain (Khoder *et al.,* 2000). Denborarekin gutxitzen dira, halaber, eraikin berrietan, bentzenoaren, toluenoaren, butil azetatoaren, etilbentzenoaren, *m*-xilenoaren, estirenoaren eta *m*-diklorobentzenoaren

kontzentrazioak; horien guztien mailak hainbat magnitude-ordenatan altuagoak dira eraikinotan inor bizi baino lehen, konparatuta norbait bizi denean dauden ohiko kontzentrazio-mailekin (Zabiegala *et al.,* 2000). Testuinguru honetan bitxia da adieraztea nola eraikin gaixoaren sindromea zuten etxebizita birmoldatuetan egindako KOLen analisiak erakutsi zuen substantzia nagusiak alkilbentzenoak eta monoterpenoak zirela, baina aurkitu egin ziren kontzentrazio hautemangarrietan ohikoak ez ziren substantziak, hala nola fenoxietanola, 2-(2-butoxietoxi)etil azetatoa, butildiglikol azetatoa eta longifolenoa. Substantzia horien guztien iturria tapizen bi kola edo lekeda ziren; eta eraikinetan material ekologikoen erabileraren ildotik, KOL gutxiago agertzen dira, baina ez-arruntak direnak: hau izan daiteke kexa kopuru hazkorraren arrazoia, eraikin gaixoaren sindromearekin erlazionatua (Reitzig *et al.,* 1998).

Barnealdeko Ingurugiroaren Kimikan KOLek duten garrantzian sakonduz, ugariak dira metatu diren ebidentziak zera agertzen dutenak, Europako eta AEBko bulegari askok «Eraikin Gaixoaren Sindrome»aren sintomak erakusten dituztela. OMEren arabera, sindrome hori honela definitzen da: sintoma subkronikoen multzo konplexu bat, okupatzaileak eraikinaren barruan daudenean agertzen direnak, eta gutxitu egiten direnak eraikinetik kanpora doazenean. Sintoma horien artean hauek daude: buruko mina, unadura, arnasketa-zailtasunak, narritadura begietan, sudurrean edo eztarrian, narruazal lehorra edo azkurak, bularreko tenkatasuna... Ustea da KOLak direla sindromearen eragileak, eta posible izan da erlazionatzea Erainkin Gaixoaren Sindromea eta KOLen esposizioa (Ten Brinke *et al.,* 1998), barnealdeetako propioak diren maila baxuetan ere, eta haien iturrietako bat mikroorganismoak dira (Bjurman, 1999). Testuinguru honetan, eraikin baten $CO_2$-aren edukiak beste kontaminatzaileena antzeratu egiten du, eta sindromearen sintomekin korrelazionatu egin daiteke, Apte eta besteek erakutsi duten moduan, horretarako erregresio logistiko multibariantearen analisia erabiliz, korrelazio ona behatu dute sindromearen sintomen (eztarriaren, sudurraren/sinuen hantura, bularreko tenkatasuna, burrunbak...) eta $CO_2$-aren edukiaren artean AEBko Bulego Federaletan (Apte *et al.,* 2000). Parentesi artean esan behar da ezen eraikin baten $CO_2$-aren edukia erlazionatuta dagoela, halaber, eraikin horretan dagoen okupatzaileen kopuruarekin eta aireztapen-abiadurarekin, eta korrelazionatuta dago, era berean, okupazio handiko eraikinen barnealdeetan (hala nola lan-jarduetara dedikatutakoak edo/eta aisiakoak), eskoletan dagoen bakterio-kantitatearekin (Liu *et al.,* 2000), kirol-esparruetako HAPekin (hidrokarburo aromatiko polinuklearrak) (Junker *et al.,* 2000), edo irakasleen odoletako BPCen edukiarekin (bifenilo polikloratuak) (Gabrio *et al.,* 2000). Puntu hau bukatzeko, eta barnealdeetako airearen kalitateari egin zaion garrantzia apurraren ebidentzia agertzeko, nahikoa da aipatzea Erresuma Batuan oraintsu egindako ikerketa baten emaitza etsigarriak, eraikinen lagin handi (258) batean (Vitel, 2001). Soilik % 15ek betetzen zituen ingurugiroko baldintza optimoak; % 85 enparauan, haien okupatzaileek paira zezaketen Eraikin Gaixoaren Sindromea.

Antzeko ikerketa batek, New York-eko eremu metropolitanoan egindakoak (Springston *et al.,* 2002), erakutsi zuen ezen % 88k gainditu egiten zuela KOLentzat Europako zuzentarauak proposatutako kontzentrazio totala, hots, 3 $mg \cdot m^{-3}$.

Barnealdeetako kontaminatzaileen artean, iruzkinduko den bigarrena aerosolak izango dira. Aerosolak omnipresente daude, edozein ingurutan, aurreko atal batean aztertu zen moduan, eta eraikinetan sartzen dira, haien iturri propioetan sortutakoekin nahastuz, hala nola beroketa-sistemetako errekuntza-prozesuetan emititutakoak, eta sukaldeetan, edo jatorri biogenikoa dutenak, hala nola animalia etxetiarren iraizkinak. Horrek eramaten du barnealdeetako okupatzaileak kontaminatzaile kopuru zabal eta dibertso baten agerian beti egotera. Eraikinen barrualdeetan geratzea aerosolen kontaminazio handiek eragindako emergentzia-egoerak gertatzen direnean —hala nola kontaminazio azidoen egoerak bezala, 6. kapituluan aztertuko direnak—, edo/eta basoetako suteak edo bolkanoen erupzioak gertatzen direnean, neurri egokia da, zeren eta, nahiz eta ezin eragotzi partikulen sarrera eraikinetara, kontzentrazio txikiagoetan sartzen dira, haietako parte bat barrualdeetako gainazalen gainean sedimentatzen delako. 5. kapituluan aztertuko den moduan, tamaina μm batzuetakoa baino handiagoa duten partikulek grabitatearen eraginez jalkitzeko joera dute, eta difusio-prozesuek tamaina txikiagokoak esekiduran mantentzen dituzte. Portaera hori behatzen da bi partikula-tamainaren B/K erlazioan, 2.29. irudian ageri dena. Bertan erlazio hori irudikatu da, aireak kanpoalderakin duen truke-abidaduraren funtzioz, kanpoaldea baita aerosolaren jatorria. Bi kontaminatzaile horien arteko beste ezaugarri desberdintzaile bat zera da: kontaminatzaile gaseoso baten eragin kaltegarria soilik inhalazioaren bidez gerta daitekeen artean, partikulen kasuan, hiru dira interakzio-bideak: inhalazioa (2.19. irudian argitua), ingestioa eta kontaktua larruazalarekin. Ingestioa eta kontaktua dira aerosolaren jalkitzearen ondorio, edozein gainazalen gainean gerta daitezke-eta: janariak, altzariak, lurzoruak eta barnealdeetan presente dauden objektu guztien gainean. Alde horretatik, barnealdeetako jalkitzeak handiagoak izango dira zenbat eta beteagoak egon barnealde horiek altzariekin zein beste edozein objekturekin, eta hori horrela da zeren eta, aerosolaren aurrean, esposizio-gainazala handiagoa izango da; hori da 2.30. irudian azaltzen dena non ematen baitira Byrne-ren emaitzak: aerosolaren jalkitzearen aldaketa partikularen tamainarekiko, lurzoruaren gainean eta lau horma bertikalen gainean, eta azken horietan, abiadura nola aldatzen den gainazalaren kalitatearekiko (zimurtasuna) (Byrne, 1988). Ondorio moduan, eta barnealdean iturririk ez dagoenean, esan daiteke kanpo-kontaminatzaileen kontzentrazioa barnealdeetan moteldu egiten dela, eta aerosolaren partikulen tamaina zenbat eta handiagoa izan, barrualdeetako aerosola gero eta pobreagoa dela aerosol horretan. Hala ere, zenbait dira barnealdeetako iturri propioak, eta hori islatzen da kontzentrazioen balioen aldaketa zabaletan, zenbait magnitude-ordenatakoak, 2.27. irudian ikusi zena. Horrela, adibidez, Wescher eta Shields-ek (1989) tefefonia-bulego batean aerosolaren urteko kontzentrazioa 0,85 eta 4 $\mu g \cdot m^{-3}$ artean aldatzen dela topatu zuten artean, Teeuw eta kolabaratzaileek (1994)



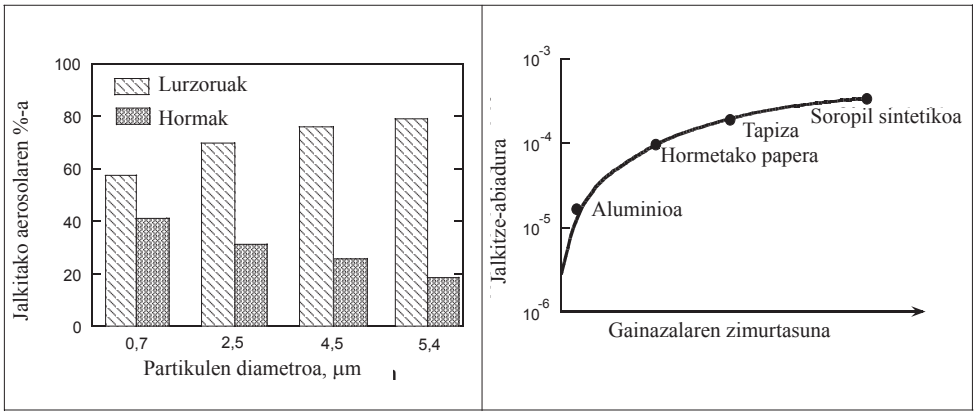

**2.29. irudia. B/K erlazioaren aldakuntza aerosolaren partikularen tamainarekiko eta aireztapen abiadurarekiko (Bryne, 1998), egokitua.**

Holandako bulego-eraikinetan detektatu zituzten kontzentrazioak 3200 $\mu g \cdot m^{-3}$-rainokoak ziren. Kontzentrazioaren aldakuntza hori konposizioan ere topatzen da, daniar bulego zenbaitetan bildutako hautsak erakusten duen moduan —nazio horretako bulegoen batezbestekoa islatzen duela suposatu zen— (Molhave *et al.,* 2000). Analisi makroskopikoak erakutsi zuen hauts hori gizakien eta animalien larruazalez konposatuta zegoela, paper- eta ehun-zuntzez, beira-zuntzez, mineral ez-organikoz eta metalez; eta edukia uretan eta osagai lurrunkorretan % 2 zen; materia organikoan, % 33 —horretatik % 5,9-6,5 artekoa, uretan disolbagarria zen—, eta zuntzetan, % 0,2-1,5. Analisi kimiko eta bakteriologikoak ondoko konposizioa eman zuen, gramo bakoitzeko:

- 130.000-160.000 UKE (unitate kolonia-eratzaile), mikroorganismo kultibagarri.
- 71.000-90.000 UKE onddo-
- 65.123 UKE mikroonddo kultibagarri.
- 1,01-1,45 ng endotoxina.
- Alergenoak, ng-tan: 147-159 akaroenak; 395-746 txakurrenak; 103-330 katuena.
- 7,8-9,8 mg, konposatu organiko makromolekular.

– Hautsak eragindako leukozito basofikoen histamina askatzeko atalasea: 0,3 – 1,0 μg

– 179 – 319 μg KOL desorbitu, aldehidoak nagusiki, nahiz eta presente egon, halaber, katea luzeko alkanoak (C21-C26) eta plastifikatzaileak (dibutilftalatoa eta di(2-etilhexil)ftalatoa).




**a)** **b)**

**2.30. irudia. a) Tamainaren eragina lurzoruaren gainean edo gela baten lau hormetan jalkitako partikulen proportzioan. b) Hormen zimurtasunaren eragina PM2,5-eko batez besteko diametroa duten partikulen jalkitze-abiaduraren gainean.**

Goiko hautsaren berresekitzeak barne-aerosol bat sortzen du, non aipatutako jatorrizko bioaerosolaren hautsaren proportzioak mantentzen diren, baina eduki organikoa handiagoa izanik (hautsaren % 32-33tik aerosolaren % 66 pasatzen da), ziur asko partikula mineralek berresekitzeko joera txikiagoa dutelako, daukaten dentsitate handiagoagatik.

Konposizioaren heterogeneotasuna iturrien multiplizitatearen ondorio da, edo/eta barnealdeetan eginiko aktibitateen ondorio. Jadanik era orokorrean adierazi da, eta 2.29. irudiak islatu du, nola kanpoko aerosolen frakzioa barnealdeetan unitatea baino txikiagoa ohi den, material finena izanik penetrazio-ahalmen handiena duena. Adibide konkretu moduan, eta barnealdeetako KOLen presentzian kanpo-iturri garrantzitsu batetik hasita, hau da, trafikoa, 2.21. taulan erkatu egiten dira haren kontribuzioa KOLen eta partikulen barnealdeetako edukietan. Europako hirietan egindako ikerketetan aipatzen diren KOLen kasurako adibideetan, taularen balioek erakusten dituzte Amsterdam-eko barnealdeetako datuak, trafiko intentso edo/eta arina duten zonetan kokatutako etxebizitzentzat. Taulako balioetatik honako ondorio hauek atera daitezke:

**2.21. taula. Amsterdameko kaleetako eta etxeetako aerosolen kontzentrazioen eta propietate optikoen aldaketa, trafikoarekiko [a].**

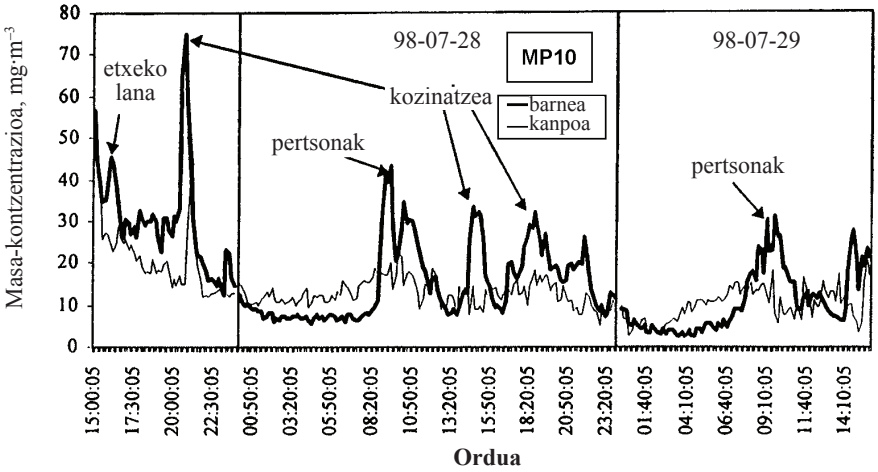
| Aerosolaren propietateak | Trafiko dentsoa | | Trafiko urria | |
|---|---|---|---|---|
| | B | K | B | K |
| PM10, ($mg \cdot m^{-3}$) | 37 | 43 | 22 | 36 |
| PM2,5, ($mg \cdot m^{-3}$) | 27 | 25 | 12 | 21 |
| Absortzio-koefizientea PM10, ($m^{-1}x10^{-5}$) | 2,21 | 2,99 | 1,18 | 1,63 |
| Absortzio-koefizientea PM2,5, ($m^{-1}x10^{-5}$) | 2,08 | 2,78 | 1,11 | 1,57 |
| B/K erlazioa, KOLen totalarentzat | 1,45 | | 1,42 | |

[a](Fischer *et al.,* 2000).

- B/K erlazioaren balioak Europako beste hirien gaineko balioen gainean esandakoekin bat datoz.
- Beste behaketa batzuen arabera, trafiko intentsoa eta trafiko urria duten kaleetan, partikulen kanpo-kontzentrazioen arteko aldea erlatiboki txikia da; ez duridi, beraz, partikulen masa-kontzentrazioa denik trafikoak eragindako airearen kontaminazioaren ezaugarri definitzaile bat.
- Antzeko gogoetak egin daitezke barnealdeetako kontzentrazioei aplikatuta.
- Handiagoak dira trafikorik gabeko eta trafikoa duten inguruen arteko aldeak, bai barnealdeetan, eta bai kanpoaldeetan, aerosolen ezaugarri moduan haien absortzio-koefizienteak erabiltzen direnean, seguru asko kedarraren kontzentrazio handiagatik (ikus 2.12. taula), diesel ibilgailuek egotzitakoa.
- Ez dirudi trafikoak eragiten duenik handitze esanguratsua barnealdeetako aerosolen edukietan, salbu eta frakzio finean.

Antzeko ondorioetara iristen dira Funasaka eta kolaboratzaileak behatzen dutenean Osakako (Japonia) errepideetatik hurbil dauden barnealdeetan partikula finen kontzentrazioek karbono-eduki altua dutela, tamaina berdineko kanpo-partikulen antzekoa; eta gainera ebaluatzen dute automobiletako ihes-hodietatik datorrela barnealdeetako aersolen PM10-en % 30 (Funasaka *et al.,* 2000). Aipatutako adibideek argi erakusten dute nolako zailtasuna dagoen kanpo-aerosolen kontribuzioa barnealdeetakoetara esleitzerakoan. Kontribuzio horien ebaluazio kuantitatiboak hainbat parametroren ezagumendua eskatuko luke, ondoko hauek, besteak beste: emisio-abiadurak, jalkitze-abiadurak, penetrazio-efizientziak... Parametro horiek faktore ugariren menpean daude, hala nola kanpo- eta barne-tenperaturak, haizeen abiadurak, aztertu nahi den eraikinaren edo/eta barnealdearen egitura, eraikinaren kokapena iturriarekiko, eta beste aldagai batzuk, hala nola meteorologikoak eta geografikoak. Ez dira txikiagoak kontribuzioen ebaluazioan inplizituak diren zailtasunak, esaterako, barne-iturri propioek barne-aerosolei egiten dizkieten ekarriak, zeren eta iturri horietako batzuk zehatzak baitira, eta beste batzuk difusoak; batzuk puntualak dira, eta beste batzuk superfizialak edo tridimentsionalak. Horregatik, nahiz eta oparoa izan barnealdeetako aerosolen iturrien gaineko

informazioa, non konfirmatzen baita ezen partikula finen (<PM2,5) iturri ugariena (ez-erretzailedun barnealdeetan) kozinatzea dela, garbiketa-prozesuek eragindako partikulen berresekitzearekin eta bertoko biztanleen aktibitatearekin batera (mugimendua), zaila da banantzea edo kuantifikatzea iturri desberdinen kontribuzioa. Parentesi artean, barnealdeetako iturri garrantzitsuena erretzea da (Monn, 2000), eta horregatik atal honetako datu eta grafiko guztiak ez-erretzaileen inguruei dagozkie. Gaur egun partikulen tamaina desberdinetako frakzioentzat monitore erdijarraituak daude, eta horien bidez identifikatu egin daitezke aktibitateak kontzentrazio-gehikuntzekin 2.31. irudiko adibideak argitzen duen moduan, Birmingham-en kokatutako etxebizitza batentzat.




**2.31. irudia. Barnealdeetako aerosolaren (PM10) kontzentrazio-punten eta etxeko aktibitateen arteko erlazioa, Birmingham-eko etxebizitza batean, errepide batetik nahiko hurbil (Jones *et al.,* 2000).**

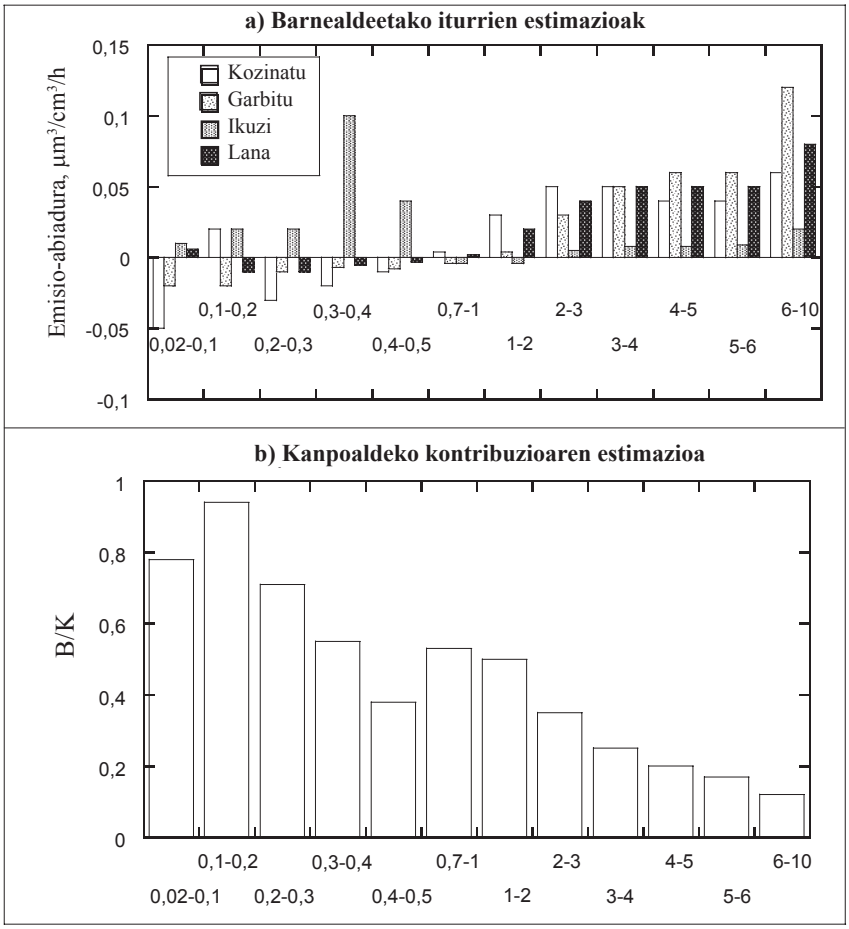
Testuinguru honetan, Abt eta kolabaratzaileek, Bostonen barnealdeetako aerosolek eragindako kontaminazioaren gaineko 1996ko neurriei jarraituz (Abt *et al.,* 2000a), determinatu zuten iturri desberdinen kontribuzioak barnealdeetako partikuletan, erre-gresio anizkoitzeko eredu matematiko baten bidez, eredu hori elikatzeko, barnealde eta kanpoaldeetako aerosolen kontzentrazio-datuak, truke-abiaduren neurriak eta etxebizitzako biztaleen aktibitate-denbora diagramak erabili ziren. Barne-aktibitateak lau kategoriatan multzokatu ziren: kozinatzea, garbitzea (*to clean, limpiar*), ikuztea (*to wash, lavar*) eta barne-lana (biztaleen mugimendua), kategoria bakoitzean hainbat aktibitate sartuz, hala nola ikuztea kategoriaren barruan, arropen garbigailuen eta lehorgailuen aktibitateetatik eratorriak, ontzi-garbigailuenak, dutxenak... 2.32. irudiko a) atalean erakusten dira aipatutako kategorien emisio-abiaduren emaitzak partikulen tamainaren arabera, eta irudi bereko b) atalean erakusten dira barnealdeetako aerosolean kanpo-partikulen kontribuzioak. 2 μm baino tamaina handiagoko partikulentzat, kozinatzeak, garbitzeak eta etxe barruko

lanek eragin handia dute barnealdeetako partikulen kontzentrazioetan, ikuztearen eragina eskasa izanik, salbu eta bolumen handieneko tamainetan. Kozinatzearen, etxeko lanaren eta garbiketaren emisio-abiadura estimatuak, PM 0,7-10 tartearentzat, hauek izan ziren: 15,9±6,8; 16,3±3,7 eta 15,1±3,0 $\mu m^3/cm^3$/ordu, hurrenez hurren, eta kozinatzea izan zen aldagai bakarra 0,5 μm-koa baino tamaina txikiagoko partikulen barnealdeetako generazioarekin era esanguratsu batean asoziatutakoa.

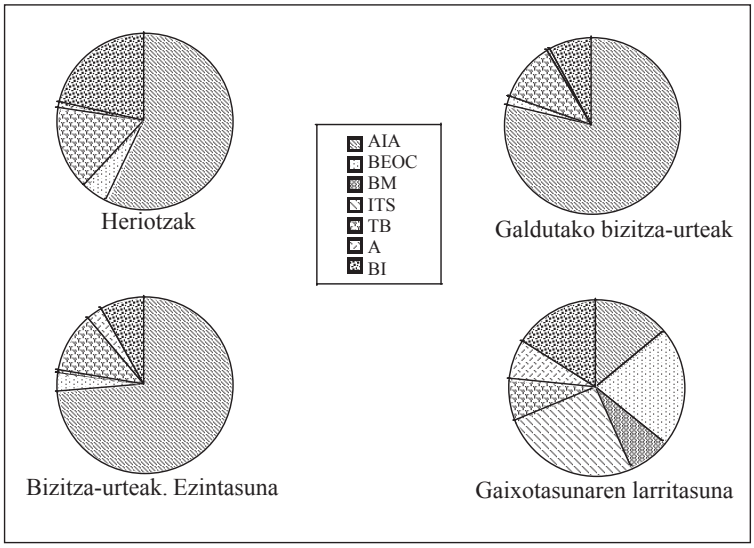
Laburbilduz, kanpoaldeko partikulek nabarmenki kontribuitzen dute barnealdeetako aerosolen mailetara, erretzearekin batera, zeina barnealdeetako iturri garrantzitsuena baita, eta espezifikoki, frakzio finean (< 1 μm) era aderazgarrian kontribuitzen du. Etxeko beste aktibitate batzuek, esaterako, kozinatzeak, eragina dute modu lodiaren gainean (>2,5 μm). Gizabanakoen esposizioen gainean hauek esan daitezke, Monn-ek gaiaren gainean eginiko berrikuspen-lan batean dioenez (Monn, 2000):

- Zenbat eta partikulak finagoak izan, korrelazio hobeagoa lortzen da esposizio pertsonalaren eta aerosolaren kanpo-kontzentrazioaren artean.
- PM10-en kasuan, esposizio pertsonalaren mailak handiagoak dira kanpoko zein barruko partikulen mailak baino.
- Osasunaren gaineko efektu kaltegarriak, badirudi gaur egunera arte asoziatuta daudela partikulen masa-kontzentrazioarekin, nahiz eta adierazgarriak izan daitezkeen, halaber, azalera eta kopurua.

Adierazi diren adibideak eta datuak dagozkie, eskuarki, neurgailuak dituzten tokiei, hots, nazio garatuei. Hala ere, Smith-ek ohartzen duenez, munduko populazioaren % 80 baino gehiago bizi da garapen-bidean dauden herrietan, eta bibliografia zientifikoaren hainbat artikuluk zera erakusten dute: kozinatzeko/berotzeko erregai solidoak —ikatza zein biomaterial desberdinak— erabiltzen dituzten munduko etxebizitzen % 50ean, gutxi gorabehera, presente dauden barnealdeetako kontaminazio-mailak hainbat magnitude-ordenatan handiagoak dira herrialde garatuetan aurkitakoak baino, bai KOLei dagozkienetan, bai partikuletan (Smith, 2000a). Kontaminazio-maila hain altuen eraginaren pean dagoen populazio hain handiaren kausaz, OMEk estimatzen du ezen urtero bi milioi pertsonaren heriotza goiztiarrak gertatzen direla (OME, 1997). Barnealdeetako kontaminazioaren garrantzia eta arrisku potentziala erakusteko, 2.33. irudian erakusten da, era eskematiko batean, kontaminazio horrek eragiten duen urteko zama Indiako Osasun Publikoan.




**2.32. irudia. Bostoneko etxebizitzetako barnealdeetako aerosolaren partikulen tamainaren aldakuntza etxeko aktibitateekin a); eta kanpoaldeko aerosolaren kontribuzioa b) (Abt *et al.*, 2000b).**




Irudian, AIA = Arnasketa-infekzio Akutua (*Acute Respiratory Infection*, ARI) (soilik kontuan hartzen dira 5 urtetik beherako haurrak); BEOC = Biriketako Eritasun Obstruktibo Kronikoa (*Chronic Obstructive Pulmonary Disease*, COPD); BM = Biriketako Minbizia (*Lung Cancer*, LC); ITS = Itsutasuna (*Blindness*, BL); TB=Tuberkulosia (*Tuberculosis*, TB); A = Asma (*Asthma*); BI = Bihotz-iskemia (*Cardiac Ischemia*). BEOC, BM eta ITSen kopuruak soilik emakumeei dagozkie.

**2.33. irudia. Osasun-zamaren urteko banaketa, barnealdeetako kontaminazioak eraginda, Indian (Smith, 2000), egokitua.**

Ebidentzia nahikoa dago arnasketa-infekzio akutuen, biriketako eritasun obstruktibo kronikoen eta biriketako minbizien arriskuak estimatzeko. Tuberkulosiaren eta itsutasunaren estimazioen konfiantzak ertainak dira, eta gaur egun ez dago ebidentzia kuantitatibo nahikorik abortuen eta jaiotze bideraezinen inpaktua estimatzeko. Atal desberdinetako estimazio totalak hauek dira: heriotzak: 400.000-780.000; galdutako bizitza-urteak, 11-18 milioi; bizitza-urteak+ezintasuna: 12-20 milioi. Gaixotasunaren larritasuna 0 (osasuntsu) eta 0,85 (ezgaitasun maximoa) artean neurtzen da; irudian itsutasuna da larritasun handiena, 0,5 balioarekin. Estimazio oso kontserbatiboek ematen dute populazioan heriotza goiztiarren kopurua 400.000 eta 550.000 artean dagoela bioerregaien erabileraren kausaz, eta ondorio moduan zera ateratzen da, Indian arrisku-fakore handiena barnealdeetako kontaminazioa dela (Smith, 2000b). Atal hau bukatzeko, Osasunaren Mundu Erakundearen barnealdeetako kontaminazioen gaineko argitalpen batean (OME, 2010), biltzen eta laburtzen dira lan zientifiko ugari, iturrien gainean, kontzentrazioak, B/K erlazioak eta ondoko kontaminatzaileek osasunaren gainean duten arriskuen ebaluazioa: bentzenoa, CO-a, formaldehidoa, naftalenoa, $NO_2$-a, HAP, trikloroetilenoa, tetrakloroetilenoa, eta barnealdeetan ohikoa den, baina orain artean aipatu ez den kontaminatzaile bat, radona, geroxeago aztertuko dena.

Kontaminatzaile motak adierazi zirenean, material erradioaktiboak ere aipatu ziren. Lurraren atmosfera jarraikiro izaten da $\alpha$ partikulez, protoiez eta neutroiez bonbardatua, jatorri galaktikoa eta energia altukoak direnak eta atmosferaren osagaiekin interakzioantzen dutenak, eta espezie erradioaktiboak formatzen dituztenak, hala nola tritioa, $^{3}H$, eta $^{14}C$-a ( ${}^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H$ ), ziklo naturaletan gehitzen direnak, lehena ziklo hidrologiko naturalean atmosferako oxigenoarekin oxidatzen denean, eta bigarrena karbonoaren ziklo biogeokimikoan $CO_2$-raino oxidatzen denean. Beste aldetik, lurrazalak, ugaritasun erlatibo batean, badauzka hiru elementu, erradiazioa emititzen duten erradioisotopoekin: $^{40}K$, $^{232}Th$ eta U-aren zenbait isotopo. Azken bi elementu horien desintegrazio-prozesuak radon gaseosoaren formaziotik pasatzen dira, eta hori, halaber, atmosferara pasatzen da. Erradiazio natural osotik, gizakia agerien dagoen material erradioaktiboa radona da, $^{222}Rn$ eta $^{220}Rn$, eta beraien desintegrazio-produktuak (alabak); ohiko baldintzetan, erradiazio globalaren % 60 suposatzen dute. Hemen ere sorpresarekin topatzen gara: radona eta haren alaba-atomoen kontzentrazioak handiagoak dira barne-inguruetan ($0,1 \leq |^{222}Rn|_{barn} \leq 8$ pCi·L$^{-1}$), kanpoaldeetan ohikoak direnak baino ($0,1 \leq |^{222}Rn|_{kanp} \leq 0,4$ pCi·L$^{-1}$), eta milaka pCi·L$^{-1}$-eko balioak argitaratu dira barne-alde batzuetarako. Milenioaren bukerako gizarteak duen erradioaktibitatearen beldurrak —agian ez ongi dokumentatua baina bai media gehienek mantendua, jatorria, humanitatearentzat hain letalak izan ziren Hiroshimaren eta Nagasakiren kontra botatako bonba atomikoetan dauka, eta Txernobyl-eko zentral nuklearraren ezbeharren moduko episodioekin elikatua izan da— zera ekarri du ondorio moduan: kontaminazio erradioaktiboaren gaineko ikerketen esfortzuak erradioaktibitatearen efektuak (globalki kontsideratuta) gizakiaren gaineko efektuen azterketetan zentratzea. Badirudi egokia dela, beraz, erradioaktibitatearen prozesuari atal bat dedikatzea, eta haren efektuen kausetara, zeren eta, atmosferan topatzen direnez gain, kontaminatzaile erradioaktiboak sistema akuatikoetan ere topatzen baitira.

### *2.14. ERRADIOAKTIBITATEA ETA RADONA*

Jakina denez, isotopoak elementu kimiko beraren espezie desberdinak dira (azaleko elektroi kopurua, nukleoko protoien kopuruaren berdina = zenbaki atomiko berdina), eta nukleoaren neutroi kopuruan desberdintzen dira (masa atomiko desberdina). Isotopo horietako batzuk ezegonkorrak dira (erradioisotopoak) eta deskonposatu egiten dira (desintegratzen dira) prozesu espontaneo batean zehar, eta prozesu horretan partikula atomiko edo subatomikoak edo uhin elektromagnetikoak (erradiazioa) egozten dira, egoera elektroniko eszitatuen desaktibazioetako fluoreszentzia- eta fosforeszentzia-prozesuetan gertatzen den antzera. Erradioisotopoen efektu kaltegarriak haiek emititzen dituzten erradiazioaren kausaz gertatzen dira. Emisioa, daukan tamaina txikiaren (edo nuluaren) kausaz, materian zehar pasa daiteke, haren atomoekin eta molekulekin interakzionatuz, loturak apurtuz, eta espezie ezegonkorrak sortuz, bortizki erreaktiboak direnak, hala nola ioi-pareak edo erradikal askeak.

Organismo bizien konposizioaren atal handi bat ura da, eta horregatik erradiazioak organismo biziekin dituen interakzioen parte handi batean urak parte hartzen du, espezie oso erreaktiboak formatuz, hala nola hidroxilo eta hidrogeno erradikalak, eta espezie ionikoak, hala nola $H_2O^-$. Kontaminazio atmosferikoaren kapituluetan egiaztatuko denez, hidroxilo erradikala oso erreaktiboa da eta biomateriaren material organikoak oxidatu ahal ditu (entzimak, azido nukleikoak...), eta horrek funtzio metabolikoen funtzionamendu txarra dakar, edo/eta zelulen suntsipena.

Materiaren gainean erradiazioak eragiten dituen efektuak erradiazioak, materian zehar pasatzean, formatzen dituen erradikalen kopuruaren eta ioi-pareen kopuruaren menpe egongo dira, eta kopuru horiek ondoko hauen menpean egongo dira:

*i*) absorbatutako erradiazio-kantitatea

*ii*) erradiazioak materian zehar egindako ibilbidea

*iii*) erradiazioaren energia

Lehen faktorea erradiazioarekiko estrintsekoa da, eta hurrengo biak intrintsekoak. Analisia azken bi horiekin hasita, hiru dira erradioisotopoen desintegrazio-prozesuetan egotzitako erradiazio mota nagusiak:

*a*) Alfa partikulak (helio nukleoak), zenbaki atomikoa 83 baino altuagoa duten erradioisotopoen desintegrazio-prozesuetan ohikoak direnak:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\mathrm{Th} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

*b*) Beta partikulak, positiboak (positroiak) edo negatiboak (elektroiak):

$$^{12}_{7}\mathrm{N} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + \beta^{+} \quad ; \quad {}^{38}_{17}\mathrm{Cl} \rightarrow {}^{38}_{18}\mathrm{Ar} + \beta^{-}$$

*c*) $\gamma$ izpiak (erradiazio elektromagnetikoa, X izpiak baino energetikoagoa). Era honetako desintegrazio-prozesuetan sortzen dira:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\mathrm{Th} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + \gamma$$

$\alpha$ partikulak dira masiboenak eta materian ez dira oso sakon sartzen, baina haien tamaina handiaren kausaz, efektu ionizatzailea intentsoa izango da haien ibilbide motzean. $\beta$ partikulak, $\alpha$ partikulak baino 7.200 bat aldiz arinagoak dira, eta horregatik haien barneratzea handiagoa izango da; hala ere, interakzioaren intentsitatea ibilbidean zehar ahulagoa da $\alpha$ partikulen kasuarekin alderatuta. $\gamma$ izpiek ez dute kargarik, eta horregatik materia oso erraz zeharka dezakete, eta, batzuetan, organismo batean zehar pasa daitezke inolako kalterik egin gabe. Materiarekin

eragiten duten interakzioaren ondorioz, ioi-bikoteak eta erradikalak sortzeko gai dira, $\alpha$ eta $\beta$ partikulek egiten duten moduan, nahiz eta interakzioaren intentsitatea, daukaten ibilbide luzean zehar, txikiagoa izango den $\alpha$ eta $\beta$ partikulek dutenarekin alderatuta. Oro har, xehetasun bat egin behar da: zehazki, $\alpha$, $\beta$ eta $\gamma$ erradiazioen energiak jatorrizko erradioisotopo motaren menpean daude. Testuinguru horretan, eta gamma erradiazioaren energia sarri nukleo egozlearekin asoziaturiko propietate bat denez, erradiazio hori erabil daiteke erradioisotopoen analisi kualitatiboan edo kuantitatiboan. Bestalde, material jakin baten gainean iturri desberdinetatik datorren erradiazioaren efektuak erkatzeko edo kuantifikatzeko unean, garrantzitsuena da material horrek absorbatu duen erradiazioaren kantitatea determinatzea. Horretarako, magnitude bat definitzen da, gray-a, (Gy), eta SIn (Nazioarteko Unitate Sistema) honela definitzen da: absorbaturiko 1 joule energia, materialaren 1 kg-eko: $|Gy| = J\,kg^{-1}$. Erabilera hedatuagoa du rad izeneko unitateak: 1 rad = 0,01 Gy, eta, halaber, erradiazio baten efektu biologikoa ebaluatzeko, Rem izeneko unitatea erabiltzen da, honela definitzen dena: 1 Rem erradiazio-dosia da, zeinak gizakiarengan 250 keV-eko energia duten 1 rad X izpik eragiten dituen efektu biologiko berdinak eragiten baititu. Aurrerago adierazi den moduan, partikula guztiek ez dute intentsitate bereko kalte biologikoa eragiten, eta, horregatik, absorbaturiko energia berdina denean ere, kalte biologiko probablea kuantifikatu behar denean, kontuan hartu beharko da erradiazio desberdinek eragiten duten kalte-intentsitatearen diferentzia. Horretarako, Q faktorea sartzen da, zeinaren bidez biderkatzen baita absorbatutako erradiazioa, graytan adierazita, eta horrela «dosi baliokide» izenekoa lortzen da, sievertetan adierazita; erradiazio mota desberdinentzat onartzen diren Q-ren balioak 2.22. taulan ematen dira.

**2.22. taula. Q-ren balioak erradiazio mota desberdinentzat.**

| Erradiazio mota | Q |
|---|---|
| X eta $\gamma$ izpiak, $\beta^-$ partikulak | 1 |
| Energia altuko protoiak eta neutroiak | 10 |
| $\alpha$ partikulak, karga multipledun partikulak, fisio-partikulak, eta karga ezezaguneko partikula astunak | 20 |

Absorbaturiko erradiazioaren intentsitatea jatorriko erradioisotopoaren aktibitatearen araberakoa da, hau da, erradioisotopoek pairatzen duten denbora-untitateko desintegrazio kopuruaren araberakoa, eta hori haietako bakoitzaren propietate intrintsekoa da, zeren desintegrazio-prozesu unimolekularraren abiadura-konstantearen menpean baitago. Lagin baten erradioaktibitatearen intentsitatearen (desintegrazioaren) unitate gisan, kurioa (Ci) erabiltzen da; kurio batek $3{,}7 \times 10^7$ desintegrazio$\cdot s^{-1}$ balio du. Prozesu unimolekular batean, lehen ordenako abiadura-ekuazioaren integrazioak zera ematen du:

$$N = N_0 \, e^{-\lambda \, t} \qquad (2.37)$$

eta ekuazio horrek $t$ denboran presente dagoen erradioisotopoen kopurua, $N$, kalkulatzea ahalbidetzen du, hasierako kopurua $N_0$ zenean, eta $\lambda$, erradioisotopo bakoitzaren desintegrazio-konstante propioa da. Praktikan, magnitude erlatibo bat erabiltzen da, aktibitatea, $A$, desintegrazio-abiadura absolutuarekiko proportzionala dena, eta goiko ekuazioaren antzekoa den beste ekuazio batek adieraziko duena:

$$A = A_0 \, e^{-\lambda t}$$

eta orain $A_0$ eta $A$, hasierako aktibitatea eta $t$ denboraren ondorengo aktibitatea izango dira, hurrenez hurren. Ohikoa da, erradioisotopo bakoitzaren karakteristikoa den desintegrazio-konstantea erabili beharrean, harekin erlazionatutako magnitude bat erabiltzea, hots, erdi-bizitza:

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{\lambda} \qquad (2.38)$$

eta denbora hori zera da, erradioisotopo baten kolektiboa erdira jaisteko behar den denbora. Erradioisotopoen erdi-bizitzaren denboraren balioak oso aldakorrak dira, segundoetatik milaka urtetarainokoak.

Erdi-bizitzaren denbora laburrak arriskutsuak izan daitezke desintegrazioa gertatzen denean, baina, desintegrazioa bizkorra denez, arraroa litzateke haien erradioaktibitateak ingurumenaren gainean eragina izatea. Beste muturrean, nahiz eta oso bizitza luzeko erradioisotopoek ingurumenean oso denbora luzean irauten duten, haien aktibitatea hain da txikia, ezen ingurumenaren gainean ia ez duten eragiten.

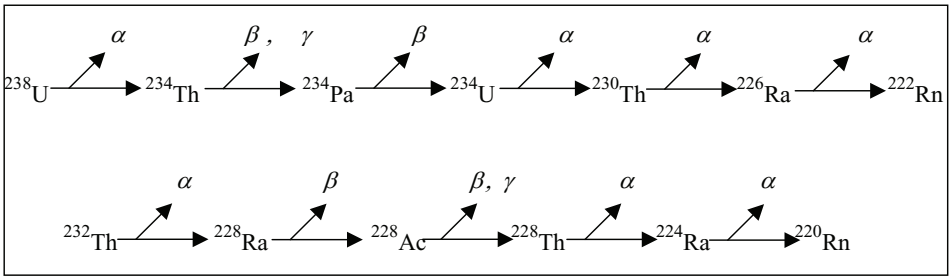
Kaltegarrienak erdi-bizitzaren tarteko denborak dituztenak dira, ez laburrak eta ez luzeak, zeren ingurumenean denbora nahikoa irauten baitute eta, aktibitate moderatuarekin, organismoetan sartzen baitira. Gehiago zehaztuz, erdi-bizitzaren denboraz gain, izaki bizidunentzat erradioisotopo arriskugarrienak dira materia bizia eratzen duten elementuen erradioisotopoak, 2.23. taulako zenbait adibidek erakusten duten moduan, non, giza osasunaren ikuspuntutik, erradioisotopo kezkagarrienak sartu diren.

Radonera itzuliz, eta 2.23. taulan ikusten denez, bi dira haren isotopo erradioaktiboak: $^{220}$Rn eta $^{222}$Rn, eta haien jatorria $^{232}$Th-aren eta $^{238}$U-aren desintegrazioak dira, hurrenez hurren, material geologiko ugaritan presente daudenak, zeren eta beraien erdi-bizitzak 14.000 eta 4.500 milioi urtekoak baitira. 2.34. irudian ematen dira radonaren bi isotopo erradioaktiboek sortzen dituzten prozesu erradioaktiboak, eta 2.35. irudian, haien atomo-kumeak. Radona gaseosoa da, formatzen den lurretatik atmosferara difusioz ihes egiten duena;

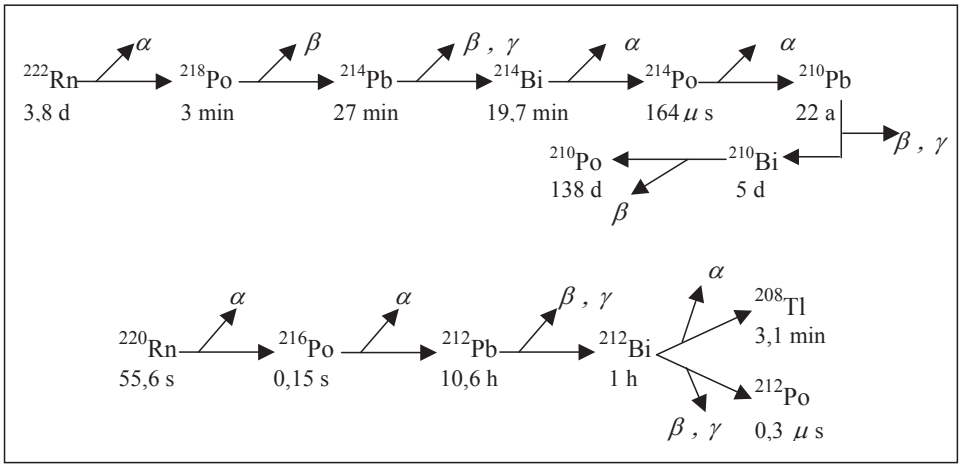
**2.23. taula. Gizakiaren osasunerako erradioisotopo arriskugarrienak.**

| Erradioisotopoa | $t_{1/2}$ | Kaltegarritasunaren arrazoiak |
|---|---|---|
| $^{3}H$ | 12,3 urte | Hidrogeno egonkorraren moduan dihardu; gorputzak urarekin asimilatzen du |
| $^{14}C$ | $5,8 \times 10^{4}$ urte | Karbono egonkorraren moduan dihardu; elikadura-katean zehar pasatzen da |
| $^{32}P$ | 14,3 egun | Fosforo egonkorraren moduan dihardu; hezurretan kontzentratzen da |
| $^{90}Sr$ | 28 urte | Kaltzioaren moduan dihardu; hezurretan metatzen da |
| $^{129}I$ | $1,7 \times 10^{7}$ urte | Iodo egonkorraren moduan dihardute; tiroide guruinean metatzen dira |
| $^{131}I$ | 8,05 egun | |
| $^{137}Cs$ | 30 urte | Potasioaren moduan dihardu; gorputz osoan barreiatzen da |
| $^{226}Ra$ | $1,6 \times 10^{3}$ urte | Kaltzioaren moduan dihardu; hezurretan metatzen da |
| $^{238}U$ | $4,5 \times 10^{9}$ urte | Hautsa inhalatuz barneratzen da; biriketan eta giltzurrunetan metatzen da |
| $^{239}Pu$ | $2,4 \times 10^{4}$ urte | Hautsa inhalatuz barneratzen da; biriketan metatzen da |
| $^{220}Rn$ | 55,6 s | Atomo-kume erradioaktiboak sortzen ditu; hautsa inhalatuz barneratzen da; biriketan metatzen dira |
| $^{222}Rn$ | 3,8 egun | |

beraz, radonaren kantitatea material erradioaktiboaren kontzentrazioaren menpe eta haren gainazalerainoko distantziaren menpe izango da, bai eta lurraren permeabilitatearen menpe. Lur-eremu hareatsu batek difusioa erraztuko du, lur-eremu arrokatsu kristalino batek atzeratu egingo du, eta atmosferaraino iristea zaildu egingo du, baita galarazi ere, bitartean atomo-kume solidotan desintegratzeko beta izango duelako. Nahiz eta ingurugiro-konpartimentuen arteko truke-prozesuak —kasu honetan lurzorua eta atmosfera— 5. kapituluan aztertuko diren, orain jorratzen ari garen kontaminatzailearen izaera berezia dela-eta (erradioaktibitatea), lurzorutiko radonaren emisioaren zinetikaren gainean puntu batzuk aipatuko dira.




**2.34. irudia. $^{222}$Rn eta $^{220}$Rn formatzen dituzten desintegrazio erradioaktiboak.**




**2.35. irudia. $^{222}$Rn eta $^{220}$Rn direlakoen desintegrazio-prozesuak, biriketako barnealdean gerta daitezkeenak.**

Nahiz eta zaila izan kasu partikular bakoitzerako erlazio kuantitatiboak finkatzea, ongi finkatu dira garraio-prozesua zuzentzen duten prozesu basikoak (Junge, 1963). Kasu partikular hipotetiko batera sinplifikatuz, alegia, lur-eremua nahiko porotsua den kasura (Thibodeaux, 1996), difusioa gertatzen da lur-eremua hodi txiki multzo batez ordezkatuko balitz moduan, hodiok airez beteta egonik. Difusio-prozesuetarako Fick-en lehen legeak adierazi zuen moduan, (2.30) ekuazioa, i substantziaren fluxua (gure kasuan, aztertzen ari garen bi radon-isotopoetatik edozein), bi punturen artean (gure kasuan, lurzoruaren barnealdea eta atmosfera), bi puntu horien arteko kontzentrazioaren gradientearen proportzioanala da:

$$\Gamma_i = \sqrt{\lambda_i D_i^S}\left( N_i^* - N_i(0) \right) \qquad (2.39)$$

non, orain, proportzionaltasun-konstanteak kontuan hartzen du i substantziaren izaera berezia (erradioaktiboa), haren desintegrazio-konstantearen bidez, $\lambda_i$; $D_i^S$ delakoa da substantzia horrek lurzoruan duen difusio-koefizentea (lurzoruaren fasea, S); $N_i$* eta $N_i(0)$ direlakoak dira aire-kontzentrazioak lurzoruaren geruza sakonetan eta aire-lurzoru interfazean, hurrenez hurren. $N_i$*-ren balioak kalkula daitezke lurzoruaren uranioaren edo torioaren edukietatik, kontuan izanik soilik orekan dagoen radonaren kontzentrazioaren frakzio batek ihes egiten duela lurzorutik desintegratu baino lehen. Lurzoruen baldintzek, tenperaturak eta baldintza meteorologikoek eragiten dute $D_i^S$-ren gainean, eta, ondorioz, $N_i$* eta $\Gamma_i$-ren gainean ere. $N_i$*-ren balioak (0,4 – 10) $\times 10^{-7}$ Ci/m$^3$ artean daude, batez besteko balioa $3 \times 10^{-7}$ Ci/m$^3$ izanik, eta $\Gamma_i$-renak, (0,1 – 25)$\times 10^{-13}$ Ci·m$^{-2}$·s$^{-1}$ artean. i-ren atmosferako kontzentrazioa aurreko faktoreen eta kontsideratzen den lurzorutiko altueraren araberakoa izango da, eta honela adierazten da:

$$N_i(z) = N_i^* - \left[ N_i^* - N_i(0) \right] e^{-\sqrt{\frac{\lambda_i}{D_i^S}}\, z} \qquad (2.40)$$

eta balioak, lurzorutik altuera hurbiletara, (70 – 330) $\times 10^{-12}$ Ci·m$^{-3}$ tartean daude eskualde kontinental arruntetan; Hego Amerikan (20 – 70) $\times 10^{-12}$ Ci·m$^{-3}$ tartera gutxitzen dira; eta (0,5 – 3) $\times 10^{-12}$ Ci·m$^{-3}$ tartera ozeanoetan; eta Antartikan (0,2 – 2) $\times 10^{-12}$ Ci·m$^{-3}$ tartera gutxitzen dira (Junge, 1963).

Radona eraikinetan zimenduetako arrakaletan zehar sar daiteke, jatorria eraikinak dauden lurzorua izanik; eta, halaber, lurrazpiko urak garraiatzen dituzten hodietan zehar; eta sar daiteke ere eraikuntzarako erabilitako materialetatik eta erregai moduan erabilitako gasetatik, hala nola gas naturaletik. Eraikinaren barruan, haren kontzentrazioa gela batetik bestera aldatu egiten da, sotoak izanik, eskuarki, kontzentrazio altuenak dauzkaten gelak. Radona gas noblea da, ez-erreaktiboa, eta arriskutsua izatearen jatorria haren atomo-kumeak aerosol arnasgarrietara itsastetik dator. Konkretuki, espezie horiek tamaina txikieneko partikuletara itsasten direnean, biriken barruan desintegratzen dira, zilioen akzioak partikula horiek kanporatu baino lehen, eta desintegrazio horretan energetikoki oso altua den erradiazioa emititzen da ($\alpha$ partikulak), zelulak kaltetzeko gai dena, eta biriketako minbizia sortu. Zoritxarrez, eraikin bateko radonaren uneko kontzentrazioaren neurriak ez du adierazten haren atomo-kumeen $\alpha$ energiaren intentsitatearen ahalmena, zeren eta haren parte bat aerosol-partikulei atxikita egon baitaiteke eta beste parte bat aske egon baitaiteke. Atxiki gabeko frakzioa, *f*, honela definitzen da: atxiki gabeko atomo-kumeen kontzentrazioaren eta orekako kontzentrazio baliokidearen arteko erlazioa. Gizakiek hartuako erradiazio-dosia matematikoki *F*-ren eta *f*-ren funtzio moduan adieraz daiteke. Arnas aparatuaren eredu sinple batentzat, lortzen den adierazpena konplexu xamarra da:

$$E = \omega_T Q F \left\{ f D_u + (1 - f) D_a \right\} = F \left\{ 157 f + 10{,}8 \right\} \qquad (2.41)$$

non $E$, erradiazioaren dosi efektiboa baita, nSv-tan, radonaren esposizioko Bq·m$^{-3}$·h bakoitzeko. $\omega_T$ = 0,96, pisu-faktorea da, bronkioetako minbiziaren arriskuarekin erlazionatua; $Q = 20$, erradiazioaren pisu-faktorea da, $\alpha$ erradiazioarentzat (ikus 2.21. taula); $D_u$ = 140 nGy da, Bq·m$^{-3}$·h bakoitzeko, atxiki gabeko $f$ frakzioaren esposizio-unitateko dosia; eta $D_a$ = 9 nGy da, Bq·m$^{-3}$·h bakoitzeko, atxikitako frakzioaren esposizio-unitateko dosia (James *et al.,* 1988). (2.41) ekuazioak erakusten duen moduan, $E$ determinatzeko beharrezkoa da $F$ eta $f$ esperimentalki ebaluatzea, eta biak $f = aF^b$ moduko funtzioen bidez erlazionatuta daude eskuarki; hala ere, etxebizitza mota desberdinetan eginiko neurketetan, Espainiako ipar-ekialdean, Mediterraneoko kostaldean (urbanoak eta landakoak, erabilera eta adin desberdinekin, radonaren batez besteko balioak 200 eta 450 Bq·m$^{-3}$ izanik), lortzen diren funtzioak beste era honetakoak dira: $\ln\frac{1}{f} = a\left[\ln\frac{1}{F}\right]^b$, eta horrek esan nahi du eskualde horretako etxebizitzetan dagoen dosi estimatua 12 nSv ingurukoa dela, Bq·m$^{-3}$·h bakoitzeko (Vargas *et al.,* 2000). Testuinguru honetan, Espainiako erradiazio naturalaren mailen gaineko programa batean, kalkulatzen da etxebizitzen % 4 inguruan mailak 400 Bq·m$^{-3}$-koak baino altuagoak direla; eta, erradiazioaren maila potentzial altuetako 10 eskualde ezagunetan, 5 mSv-tan ebaluatu da biztaleen urteko batez besteko dosia; eta toki espezifikoetan 40 mSv-etara irits daitezke (Quindos *et al.,* 2002). Halaber, Erresuma Batuko populazioarekin erradiazioaren esposizioaz egindako azken txostenean (1992tik 1997ra) 2,6 mSv inguruan ebaluatzen da populazioaren 59 milioiek jasaten duten urteko batez besteko dosia, eta horren erdia, gutxi gorabehera, barnealdeetatik dator (Hughes, 1999); bestalde, oraintsuago herrialde berean egindako beste txosten batean adierazten da etxeetako batez besteko radonaren kontzentrazioa 21 Bq·m$^{-3}$ dela, eta 1.100 heriotzatan, urteko, estimatzen da barnealdeetako radonak eragindako biriketako minbiziaren kausaz; eta hori kontzentrazioak 100 Bq·m$^{-3}$-koak baino baxuagoak direnean ere; heriotza horiek hein handi batean erretzaile aktiboekin asoziatuta daude (Gray *et al.,* 2009). Behatu da, halaber, berokuntza zentraleko sistemak dituzten eraikinetan (ur berokoak), radonaren kontzentrazioa % 40-50ean gutxitzen dela berokuntza-sistema martxan dagoenean (Marley *et al.,* 1999). Etxebizitzetako radon-maila altuek eragindako biriketako minbizien kausazko heriotza kopurua, AEBn, 13.600ean estimatzen da (Marcinowski eta Napolitano, 1993), nahiz eta, uste bada ere radona kantzer-arrisku handiagoa izan daitekeela beste edozein produktu kimiko baino, EPAren 4 pCi/L-ko maila baino altuagoa duten etxebizitzetan minbiziaren intzidentzia ez da espero zitekeena bezain altua (Spiro eta Stigliani, 1996). Hala ere, komeni da oharraraztea, OMEk adeirazten duen moduan, «ezen radona dela biriketako minbiziaren bigarren arrazoia, populazio orokorrean (erretzearen ostean); ezen ikerketa epidemiologikoek eman dutela ebientzia konbentzigarria asoziazioa egiteko barnealdeetako radonaren esposizioaren eta biriketako minbiziaren artean, eta hori etxebizitzetan topatzen diren erradiazio-maila erlatiboki baxuetan ere» (OME, 2009). Gorago iruzkindu den moduan, (OME, 2010) erreferentzian aztertutako kontaminatzaileetariko bat da, eta argitalpen

horretan informazio zehatza ikus daiteke iturrien gainean, gertaldiak, osasunaren gaineko efektuak, arriskuen ebaluazioa, eta abar; gainera, analisi exhaustiboa egiten da esposizio-biriketako minbizi korrelazioen gaineko ikerketa ugarien gainean, meatzarien kasurako, profesioz, populazio arrunta baino erradiazio-maila eskuarki altuagoen eraginpean daudenak; haien artean, minbiziaren intzidentziak normalak baino altuagoak dira; anekdota moduan, bukatzeko, radon-kontzentrazio ohikoak baino kontzentrazio altuagoen eraginpean dagoen beste kidego profesional bat ur termalen balnearioetako langileak dira. Espainiako 50 balneario baino gehiagoren radon-kontzentrazioen analisi batek eman zuen, barnealdeetan, kontzentrazioak 1 eta 5200 $Bq \cdot m^{-3}$ artekoak zirela, eta horrek esan nahi zuen, balnearioetako langileentzat, dosi efektiboak 1 eta 44 mSv/urte artekoak zirela, bainuzainak izanik erradiazioaren eragin handienen pean zeuden langileak; eta balnearioetako batzuetan gainditu egiten ziren dosi okupazional moduan gomendatutako urteko mugak: 20 mSv/urte (Soto eta Gómez, 1999). Antzeko azterketa batean, Bavariako Ur Potableen Faktorietako langileak zer radon-mailaren eraginpean zeuden ikusteko, barnealdeetan, 300 $kBq \cdot m^{-3}$-ko kontzentrazioak neurtzera iritsi ziren, eta langileen % 10, gutxi gorabehera, gorago eman den dosi okupazional gomendatua baino dosi handiagoen eraginpean zeuden (Trautmannsheimer *et al.,* 2002).

## *ERREFERENTZIAK*


Allen, G. A. eta Koutrakis, P. (2000a): *Environ. Health Perpect.*, **108**, 35-44.

Abt, E.; Suh, H. H.; Catalano, P. eta Koutrakis, P. (2000b): *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3.579-3.587.

Apte, M. G.; Fisk, W. J. eta Daisey, J. M. (2000): *Indoor Air*, **10**, 246-257.

Arneth, A.; Monson, R. K.; Schergers, G.; Niinemets, Ü. eta Palmer, P.I. (2008): *Atm. Chem. Phys.*, **8**, 4.605-4.620.

Atkinson, R. (1995): *Issues Environ. Sci. Techno*l., **4**, 65-89.

————, (1998): *Pure Appl. Chem*., **70**, 1.335-1.343.

Balterspengen, U. eta Nyeki, S. (1998): "Atmospheric Aerosols", in I. Colbeck (ed.), *Physical and Chemical Properties of Aerosols,* Blackie, Londres, 280-330.

Barbante, C.; Veysseyre, A.; Ferrari, C.; Van de Velde, K.; Morel, C.; Capodaglio, G.; Cescon, P.; Scarponi, G. eta Boutron, C. (2001): *Environ. Sci. Technol*., **35**, 835-839.

Berglund, B. *et al.* (1986): *Proceedings of IAQ-86,* Atlanta GA, American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 139-149.

Berresheim, H.; Wine, P.H. eta Davis, D.D. (1995): in H. B. Singh (ed.), *Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere*, Van Nostrand Reinhold, New York, 251-307.

Bjurman, J. (1999): "Release of MVOCs from microorganisms", in T. Salthammer (ed.), *Organic Indoor Air Pollution*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Alemania, 259-273.

Bohren, C. F. eta Huffman, D. R. (1983): *Absorption and scattering of light by small molecules,* Wiley Interscience, New York.

Boissard, C.; Bonsang, B.; Kanakidou, M. eta Lambert, G. (1996): *J. Atmos. Chem.*, **25**, 115-148.

Bowman, A. F.; Lee, D. S.; Asman, W. A. H.; Dentener, F. J.; van der Hoek, K. W. eta Olivier, J. G. J. (1997): *Global Biogeochemical Cycles,* **11**, 561-587.

Brown, S. K.; Sim, M. R.; Abramson, M. J. eta Gray, C. N. (1994): *Indoor Air*, **4**, 123-134.

Buseck, P. R. eta Posfai, M. (1999): *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 3.372-3.379.

Byrne, M. (1998): *Chem. Br.*, **34**, 23-26.

Cantrell, C. A. (1998): "NOx in the Atmosphere", in Z. B. Alfassi (ed.), *N-Cent. Radicals*, Wiley, Chichester, 371-391.

Charlson, R. G. etaWigley, T. M. L. (1994): *Sci. Am*. **270**, 28-35.

Cocheo, V.; Sacco, P.; Boaretto, C.; De Saeger, E.; Pérez Ballesta, P.; Skov, H.; Goelen, E.; Gonzalez, N. eta Baeza Caracena, A. (2000): *Nature*, **404**, 141-142.

Crutzen, P. J. (1998): *Pure Appl.Chem.*, **70**, 1319-1326.

Crutzen, P. J.; Lawrence, M.G. eta Poeschl, U. (1999): *Tellus Ser.B*, **51A-B(1)**, 123-146.

Dammgen, U.; Walker, K.; Grunhage, L. eta Jager, H.J. (1998): *Nutr. Ecosyst.*, **2**, 75-114.

Dentener, F. J. eta Creutzen, P. J. (1994): *J. Atmos. Chem*., **19**, 331-369.

Derwent, R. G. (1995): *Issues. Environ. Sci. Technol*., **4**, 1-15.

D´Almeida, G. A.; Koepke, P. eta Shettle, E. P. (ed.). (1991): *Atmospheric Aerosols: Global Climatology and Radiative Characteristics*, Deepak, Hampton, VA.

Duce, R. A. (1995): "Sources, distributions and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate", in R. J. Charlson eta J. Heintzenberg (ed.), *Aerosol Forcing of Climate*, Wiley, Chichester.

Eggleston, S.; Goodwin, J.; Pulles, T.; Visschedijk, A.; Bakker, J.; Richter, M.; Koch, D. eta Pazdan, W. (2000): *Emissions of atmospheric pollutants in Europe, 1980-1996*, Topic Report No 9/2000, European Environment Agency, urria.

EEA (2012a): *Emissions of primary PM2,5 and PM10 particulate matter (EEA member countries)*, European Environmental Agency, 2012ko abendua, <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/emissions-of-primary-and-secondary-2>.

EEA (2012b): *Air quality in Europe-2012 report,* Report/No 4/2012 European Environmental Agency,< http://www.eea.europa.eu/publications>.

Ehhalt, D. H. (1999): "Gas Phase Chemistry of the Troposphere", in "Global Aspects of Atmospheric Chemistry", *Top. Phys. Chem.,* **6,** Steinkopff Verlag, Darmstadt, 21-109.

EPA, Environmental Protection Agency (2000): *National Air Pollutant Emissions Trends, 1900-1998.*

Fall, R. (1999): "Biogenic Emissions of Volatile Organic Compounds from Higher Plants", in C. N. Hewitt (edit.), *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*, Academic Press, San Diego, 41-96.

Fern, M. (1998): *Nutr. Cycling Agroecosyst.,* **51**, 5-17.

Finlayson-Pitts, B. J. eta Pitts, J. N. (2000): *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego.

Fischer, P. H.; Hoek, G.; Reeuwijk, H.; Briggs, D. J.; Lebret, E.; Van Wijnen, J. H.; Kingham, S. eta Elliott, P. E. (2000): *Atmos. Environ.*, **34**, 3.713-3.722.

Funasaka, K.; Miyazaki, T.; Tsuruho, K.; Tamura, K.; Mizuno, T. eta Kuroda, K. (2000): *Environ. Pollut.*, **110**, 127-134.

Gabrio, T.; Piechotowski, I.; Wallenhorst, T.; Klett, M.; Cott, L.; Friebel, P.; Link, B. eta Schwenk, M. (2000): *Chemosphere*, **40**, 1.055-1.062.

Galloway, J. N. (1995): *Water Air Soil Pollut*., **85**, 15-24.

Galloway, J. M.; Townsend, A. R.; Erisman, J. W.; Bekunda, M.; Cai, Z.; Freeny, J. R.; Martinelly, L. A.; Seltzinger, S. P. eta Sutton, M. A. (2008): *Science*, **320**, 889-892.

Gómez, B.; Gómez, M.; Sánchez, J.L.; Fernández, R. eta Palacios, M. A. (2001): *Sci. Total Environ.*, **269**, 131-144.

Graedel, T. E. eta Crutzen, P. J. (1989): *Sci. Am.*, **261**, 58-68.

Granier, C.; Muller, J. F. eta Brasseur, G. (2000): *Adv. Global Change Res.*, **3,** 69-85.

Gray, A.; Read, S.; McGale, P. eta Darby, S. (2009): *Brit. Med. J.*, **338:a,** 3.110.

Griffin, R. J.; Cocker III, D. R.; Seinfeld, J. H. eta Dabdub, D. (1999): *Geophys. Res. Lett.,* **26**, 2.721-2.724.

Grosjean, E.; Grosjean, D.; Gunawardena, R. eta Rasmussen, R. A. (1998): *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 736-742.

Guenther, A. B.; Hewitt, C. N.; Erickson, D.; Fall, R.; Geron, C.; Graedel, T.; Haeley, P.; Klinger, L.; Lerdau, M.; McKay, W. A.; Pierce, T.; Scholes, B.; Steinbrecher, R.; Tallamragu, R.; Taylor, J. eta Zimmermann, P. (1995): *J. Geophys. Res*., **100**, 8.873-8.892.

Guenther, A.; Karl, T.; Harley, P.; Wiedinmyer, C.; Palmer, P. I. eta Geron, C. (2006): *Atm. Chem. Phys.*, **6**, 3.181-3.240.

Harrison, R. M. (1999): "Understanding our Environment. An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution", 3. ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Harshvardhan (1993): "Aerosol-Climate interactions", in P. V Hobbs (ed.), *Aerosol-Cloud-Climate Interactions,* Academic Press, San Diego, 75-95.

Hinds, W. C. (1999): *Aerosol technology. Properties, behaviour and measurement of airborne particles*, Wiley, New York.

Holloway, T.; Levy II, H. eta Kasibhatla, P. (2000): *J. Geophys. Res.,* **105**, 12.123-12.147.

Horvath, H. (1998a): *IUPAC Ser. Anal. Phys. Chem. Environ. Syst.,* **5**, 543-596.
————————, (1998b): *Environ. Pollut*., **1**, 373-384.
————————, (2000): *J. Environ. Rad.*, **51**, 5-25.
Houweling, S.; Dentener, F. eta Lelieveld, J. (1998): *J. Geophys. Res*., **103**, 10.673-10.696.
Hughes, J. S. (1999): "Natl. Radiol. Prot. Board Report", *NRPB-R311*, 1-58.
Ilgen, E.; Karfich, N.; Levsen, K.; Angerer, J.; Schneider, P.; Heinrich, J.; Wichmann, H. E.; Dunemann, L. eta Begerow, J. (2001): *Atmos. Environ.*, **35,** 1.235-1.252.
Ilgen, E.; Levsen, K.; Angerer, J.; Schneider, P.; Heinrich, J. etaWichmann, H. E. (2001): *ibid.*, **35**, 1265-1279.
IPCC, Intergovernmental Pannel on Climate Change (1995): *Climate Change 1994: Radiative Forcing of Climatic Change and an Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
Jaenicke, R. (1988): "Atmospheric physics and chemistry", in G. Fisher (ed.), *Meteorology: Physical and Chemical Properties of Air*, Landolt-Boernstein Series, Group V, Vol. 4b, Springer-Verlag, Berlin, 391-457.
James, A. C.; Strong, J.C.; Cliff, K.D. eta Stranden, E. (1988): *Radiat. Prot. Dosim.*, **24**, 451-455.
Jones, N. C.; Thirnton, C. A.; Mark, D. eta Harrison, R. M. (2000): *Atmos. Environ.*, **34**, 2.603-2.612.
Junge, C. E. (1963): *Air Chemistry and Radioactivity,* Academic Press, New York, 209-221.
Junker, M.; Koller, T. eta Monn, C. (2000): *Sci. Total Environ.*, **246**, 139-152.
Kennedy, I. M. (2007): *Proc. Comb. Inst*., **31**, 2.757-2.770.
Kershaw, I. (1998): *Eur.Coat.J.*, **4**, 230-235.
Khoder, M. I.; Shakour, A. A.; Farag eta Abdel Hameed, S. A. (2000): *J. Environ. Monit.*, **2**, 123-126.
Kiehl, J. T. eta Rodhe, H. (1995): in R. J. Charlson eta J. Heitzenberg (ed.), *Aerosol Forcing of Climate*, Wiley, New York, 281-296.
Kohlmann, J. P. eta Poppe, D. (1999): *J. Atmos. Chem*., **32**, 397-415.
Lathiere, J.; Haughistaine, D. A.; Friend, A. D.; De Noblet-Ducoudré, N.; Viony N. eta Folberth, G.A. (2006): *Atm. Chem. Phys*., **6**, 2.129-2.146.
Lee, D. S.; Kšhler, I.; Grobler, E.; Rohrer, F.; Sausen, R.; Gallardo-Klenner, L.; Olivier, J. G. J.; Dentener, F. J. eta Bowman, A. F. (1997): *Atmos. Environ*., **31**, 1.735-1.749.
Lippmann, M. (2009a): "Ambient Air Particulate Matter", in M. Lippmann (ed.), *Environmental Toxicants: Human Exposures and their Health Effects,* 3. ed., 10. kap., John Wiley & Sons, Hoboken, N.J.
————————, (2009b). "Sulfur oxides-$SO_2$, $H_2SO_4$, $NH_4HSO_4$ and $(NH_4)_2SO_4$", in M. Lippmann (ed.), *Environmental Toxicants: Human Exposures and their Health Effects,* 3. ed., 25. kap., John Wiley & Sons. Hoboken, N.J.

Liu, L.-J. S.; Krahmer, M.; Fox, A.; Feigley, C. E.; Featherstone, A.; Saraf, A. eta Larsson, L. (2000): *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **50**, 1.957-1.967.
Marcinowski, F. eta Napolitano, S. (1993): *J. Air Waste. Manage. Assoc.*, **43**, 955-962.
Marenco, A.; Macaignue, M. eta Prieur, S. (1989): *Atmos. Environ*, **23**, 185-200.
Marley, F.; Denman, A.R. eta Phillips, P.S. (1999) *Radiat. Meas.*, **32**, 15-25.
Martínez, E.; Cabanas, B.; Aranda, A.; Martín, P. eta Salgado, S. (1998): *Recent Res. Dev. Photochem. Photobiol.*, **2**, 53-64.
Mauderly, J. L. eta Chow, J.C. (2008): *Inhal. Toxicol.*, **20**, 257-288.
Molhave, L.; Schneider, T.; Kjaergaard, S. K.; Larsen, L.; Norn, S. eta Jorgensen, O. (2000): *Atmos. Environ*., **34**, 4.767-4.779.
Monn, C. (2000): *Atmos. Environ.*, **35**, 1.352-2.310.
Muecke, W. eta Lemmen, C. (2011): *Unwelt. Forsch. Prax*. **16**, 383-394.
Müller, J. F. (1992): *J. Geophys. Res.*, **97**, 3.787-3.804.
Nemesure, S.; Wagener, R. eta Schwartz, S. E. (1995): *J. Geophys. Res.*, **100**, 26.105-26.116.
Noziere, B.; Spittler, M.; Rupert, L.; Barnes, I.; Becker, K.H.; Pons, M. eta Wirtz, K. (1999): *Int. J. Chem. Kinet*., **31**, 291-301.
Olson, L. W. eta Boison, K. (2005): "Health Impact and Control of Particle Matter", in P. Nicolopoulou-Stamati, L. Heus eta C.V. Howard (ed.), *Environmental Health Impacts of Transport and Mobility,* Environmental Science and Technology Library, 21. bol., 115-125.
OME (1989): "Indoor Air Quality: Organic Pollutants", *Euro Reports and Studies,* **111,** Publicaciones Regionales de la OMS, Kopenhage.
————————, (2009): *WHO handbook on indoor radon: a public health perspective*, World Health Organization, Geneva.
————————, (2010): *WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants*, World Health Organization, The WHO European Centre for Environment and Health and The WHO Regional Office for Europe, Kopenhage.
————————, (1997): "Health and Environment in Sustainable Development", OMS/EHSG/97.8, Osasunerako Mundu Erakundea OME, Geneve.
Pilinis, C. (1989): *J. Geophys. Res.*, **94**, 9.937-9.946.
Pope, C. (2000): *Aerosol Sci. Technol*., **32**, 4-14.
Pueschel, R. F. (1995): "Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere", Van Nostrand Reinhold, New York, 120-175.
Raes, F.; Dingenen, R. V.; Vignati, E.; Wilson, J.; Putaud, J. P.; Seinfeld, J. H. eta Adams, P. (2000): *Atmos. Environ.*, **34**, 4.215-4.240.
Reitzig, M.; Mohr, S.; Heinzow, B. eta Knoppel, H. (1998): *Indoor Air*, **8**, 91-102.
Rodhe, H. (1978): *Atmos. Environ*., **12**, 671-680.
Rodríguez, S.; Querol, X; Alastuey, A.; Kallos, G. eta Kakaliagou, O. (2001): *Atmos. Environ.*, **35**, 2.433-2.447.

Ruzer, L. S. (2011): *J. Nanomedic. Nanotechnol*, **2**:120. doi: 10.4172/2157-7439.1000120.

Shaw, S. L.; Grant, B. eta Meskhidze, N. (2010): *Adv. in Meteor.*, 2.010. bol., ID 408696.

Smith, K. R. (2000a): *Atmos. Environ.*, **34**, 3.645-3.646.

————————, (2000b): *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **97**, 13.286-13.293.

Soto, J. eta Gómez, J. (1999): *Health Phys*., **76**, 398-401.

Spiro, P. A.; Jacob, D. J. eta Logan, J. A. (1992): *J.Geophys.Res.*, **97**, 6.023-6.036.

Spiro, T. G. eta Stigliani, W. M. (1996): "Chemistry of the Environment", Prentice Hall, Upple Saddle River, 289-297.

Teeuw, K. B.; Vandenbroucke-Grauls, C. M. J. E. eta Verhoef, J. (1994): *Arch. Internal Med.,* **46**, 98-126.

Ten Brinke, J.; Selvin, S.; Hodgson, A. T.; Fisk, W. J.; Mendell, M. J.; Koshland, C. P. eta Daisey, J. M. (1998): *Indoor Air*, **8**, 140-152.

Thibodeaux, L. J. (1996): *Environmental Chemodynamics*", 2. ed., John Wiley & Sons, New York.

van der Hoek, K. W. (1998): *Atmos. Environ*., **32**, 315-316.

Van Diepen, A. E.; Makke, M. eta Moujlin, J. A. (1999): *Catal. Sci. Ser.*, **1**, 257-291.

van Vuuren, A. M. eta Meijs, J. A. C. (1987): "Animal Manure on Grassland and Fodder Crops", in H.G. van der Meer, R.J. Unwin, T.A. van Dijk eta G.C. Ennik (ed.), Martinus Nijhoff, Haga, 17-25.

Vargas, A.; Ortega, X. eta Porta, M. (2000): *Health Phys.*, **78**, 80-85.

Velasco, E.; Lamb, B.; Westberg, H.; Allwine, E.; Sosa, G.; Arriaga-Colina, J. L.; Jobson, B. T.; Alexander, M. L.; Prazeller, P.; Knighton, W. B.; Rogers, T. M.; Grutter, M.; Herndon, S. C.; Kolb, C. E.; Zavala, M.; de Foy, B.; Volkamer, R.; Molina, L. T. eta Molina, M. J. (2007): *Atmos. Chem. Phys*., **7**, 329-353.

Vestreng, V. eta Storen, E. (2000): "Analysis of UNECE/EMEP emission data. MSC-W Status Report 2000", EMEP/MSC-W Note 1/00.

Waggoner, A. P. eta Charlson R. J. (1976): in B. Y. H. Liu (ed.), *Fine Particles: Aerosol Generation, Measurement, Sampling and Analysis*, Academic Press, New York, 511-533.

Weschler, C. J. eta Shields, H. C. (1989): *Environ. Intern.*, **15**, 593-604.

Zabiegala, B.; Przyk, E.; Przyjazny, A. eta Namiesnik, J. (2000): *Chem. Anal. (Varsovia)*, **45**, 11-26.

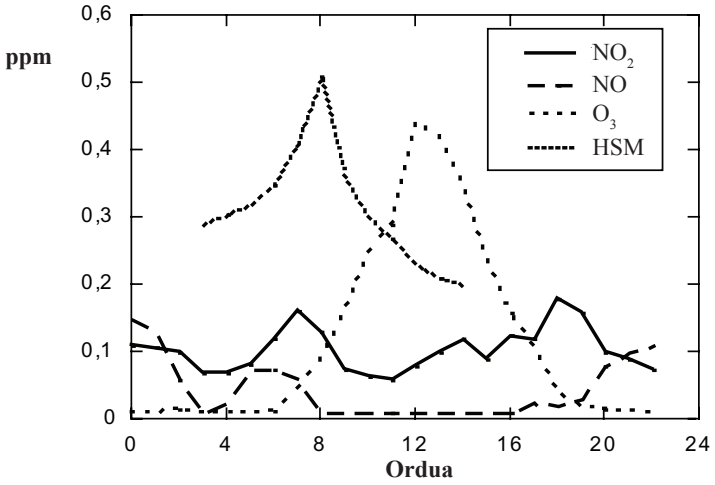
Zappoli, S.; Andracchio, A.; Fuzzi, S.; Facchini, M.C.; Gelencser, A.; Kiss, G.; Krivacsy, Z.; Molnar, A.;Meszaros, E.; Hansson, H.C.; Rosman, K. eta Zebuhr, Y. (1999): *Atmos. Environ.* **33,** 2.733-2.743.

Zuo, Y.; Guerrero, M. A. eta Jones, R. D. (1998): *Chem. Ecol.*, **14**, 241-25.

# 3. Troposferaren osagaien ezaugarri fotokimikoak

## *3.1. SARRERA*

Behin emisio-iturriak aztertuta, eta gure kontaminazio-sistemaren deskripzioa osatuta, hurrengo urratsa zera da, kontaminatzaile primarioek atmosferan sartzerakoan pairatzen dituzten transformazioen azterketa egitea. Horretarako, erakusgarria da $NO_x$ eta HSM kontaminatzaile primarioek hiri-atmosfera kontaminatuetan eta egunean zehar duten kontzentrazioen bariazioaren azaleko analisi bat egitea: atmosfera horietan kontaminazio-iturri nagusia ibilgailu automobilak dira. 3.1. irudian, nitrogenoaren oxidoen eta HSMen aldaketez gain, kontaminatzaile sekundario baten kontzentrazioaren aldaketa ere inkluditu da, oxidatzailea den ozonoarena, alegia. Iruditik hainbat ondorio atera daitezke, eta horietatik honako hauek aipagarriak dira:




**3.1. irudia. Kontaminatzaile batzuen kontzentrazioaren aldaketa egunean zehar, atmosfera urbano kontaminatu batean.**

*a*) NO-aren eta $NO_2$-aren horniketa-iturria (hasiera batean, eta osteko erreakzioetan ager daitekeena salbu) ibilgailu automobiletan gertatzen den errekuntzaren ondoko gasak dira. Iturri horretan, aurreko kapituluan adierazi zen moduan, NO-a da ugariena, % 90, gutxi gorabehera. Goizean zehar, [NO]-a handituz doa, maximoa trafikoaren puntako orduetan iristen delarik. Gero, maila minimoetaraino jaisten da, maila horiek egunaren enparauan mantentzen dira, eta soilik gaueko orduetan iristen dira berriro emisioarekin ados dauden mailak, [$NO_2$]-aren gainetik paratuz, ondoko orekatik espero zitekeen moduan.

$$NO + \tfrac{1}{2} O_2 \rightleftarrows NO_2$$

Beste alde batetik, [HSM]-a, goizeko orduetako trafiko dentsoaren kausaz lortutako maximoaren ostean, gutxituz doa egunean zehar.

*b*) [NO]-aren maximoa erlaziona daiteke [$NO_2$]-an ikusten den osteko maximoarekin, eta oxidatzailea den $O_3$ kontaminatzaile sekundarioaren agerpenarekin ere, azken horrek kontzentrazio maximoa eguerdi aldean lortzen baitu, hau da, eguzkiko argiaren intentsitatea maximoa denean eta justu [NO]-a minimoa denean.

Atera behar den ondorioa zera da, egunean zehar transformazio kimikoak gertatu egin direla, gaueko orduetan gertatzen ez direnak, eta ematen du horrek iradokitzen duela eguzkiko erradiazioak parte hartu duela, argiak eragindako erreakzioak gertatu direla, hots, erreakzio fotokimikoak, era global batean honela laburbil daitezkeenak:

$$HSM + NO_x \xrightarrow[\text{erradiazioa}]{\text{eguzkiko}} O_3 + \text{Beste (HCHO, } HNO_3\text{, PAN,...)} \qquad (3.1)$$

Prozesu hauek era egokian ulertzeko, fotokimikaren oinarri batzuez gain, jakin egin behar da zeintzuk diren iluminazioaren baldintzak, eta zer-nolako interakzioak pairatzen dituzten atmosferaren osagaiek eguzkiko erradiazioarekin. 1. kapituluan azaldu zenez, erradiazioaren eta atmosferaren arteko interakzioak dispertsio- eta absortzio-prozesuen bidez gertatzen dira. 2. kapituluan dispertsio-prozesuak jorratu ziren, eta kapitulu honen helburua absortzio-prozesuak aztertzea izango da.

## *3.2. FOTOKIMIKAREN OINARRIAK*

1. kapituluan adierazi zenez, molekula baten energiaren jatorria haren mugimendu desberdinetatik dator: translazionalak, errotazionalak, bibrazionalak eta elektronikoak. Mugimenduek energiari ematen dizkioten kontribuzio desberdinak kuantizatuta daude, eta energia-maila batetik energia handiagoko beste maila batera pasatzeak energia-diferentzia hornitzea eskatzen du, energiaren balio diskretuak. Energiaren hornitze hori bide termikotik egin daiteke, batez besteko balioa, molekulako, eta kontuan hartuta Energiaren Ekipartizio Printzipioa, $\frac{1}{2}kT$ izanik,

askatasun-gradu bakoitzeko, eta, noski, handiagoa izango da zenbat eta tenperatura altuagoa izan. Inguruko tenperaturan, energia hori 1,3 kJ/mol ingurukoa da, eta molekulak, energia hori jasotzen duenean, energia hori transformatu egin dezake energia translazional edo errotazional, baina soilik tenperatura altuagoetan energia bibrazional, edo hirurak aldi berean. Ez dira horiek molekulek dituzten energia-maila eszitagai bakarrak, zeren eta atomoen elektroiak eszitatu egin daitezke eta ionizaziora iritsi daiteke; edo/eta orbital molekularretako elektroiak ere, disoziaziora iritsi. Hala ere, azken prozesu horiek energia askoz altuagoen premia dute, hamarka edo are ehunka kJ/mol-ekoak, bide termikotik iritsezinak direnak, salbu eta milaka graduko tenperaturetan, baina bai lor daitezke energia egokia duten fotoiekin interakzionatuz. Horrela sortzen da Fotokimika, zeinek aztertzen baititu, argiak, ikusgaiak zein UVak, eragindako erreakzioak. Beste edozein diziplinarekin moduan, fotokimikarekin hasi baino lehen, komeni da hura gobernatzen duten legeak enuntziatzea. Fotokimikaren kasuan, lege edo arau hauek denboran zehar formulatu dira, eta aplikazio nahiko zabalekoak dira. Bi dira lege nagusiak: Grotthuss-en Aktibazio Fotokimikoaren Printzipioa, zera dioena:

> Soilik sistema batek absorbatzen duen argia da gai aldaketa fotokimikoa eragiteko.

Printzipioaren enuntziatua ebidentea den arren, zeren eta erreakzio fotokimikoa definitu baita fotoien absortzioz gertatzen dena, pentsatu behar da ezen, enuntziatua eman zen garaian, 1818an, ez zela ezagutzen zer desberdintasun zegoen argiaren dispertsio-prozesuen eta absortzioak eragin ditzakeen trantsizio kuantikoen artean. Bigarren legea, Stark eta Einstein-en Kuantuen bidezko Aktibazioaren Printzipioa da, eta honela laburbil daiteke:

> Absorbaturiko argi-kuantu bakoitzak (fotoi bakoitzak) molekula bat sekuentzia fotokimiko baten lehen etapara aktibatzen du.

Printzipioak argi eta garbi espezifikatzen duenez, fotoi baten absortzioak soilik aurresuposatzen du molekula baten aktibazioa, eta ez du suposatzen molekula horrek geroago erreakzionatuko duenik, ez eta derrigorrez erreakzionatu behar duenik ere.

Jadanik 1. kapituluan adierazi zen moduan, molekula bat bere energia-egoera normalean, $\varepsilon_1$, badago, energia-egoera eszitatu batera, $\varepsilon_2$, pasatzeko, soilik absorbatuko du ondoko baldintza betetzen duen $\nu$ frekuentziako argia:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = h\nu = h\bar{\nu}c = \frac{hc}{\lambda}$$

Frekuentzia hori behatu ahal izango da absortzio-espektroan banda bat agertuko delako; espektroskopian banda hori ez da frekuentziatan ($s^{-1}$) adierazten, baizik eta uhin-zenbakitan, $\bar{\nu}$ ($cm^{-1}$) edo uhin-luzeratan, $\lambda$ (nm). Noski, hori molekula batek absorbatutako energia da, eta molekula mol batek absorbatutakoa, hots, fotoi mol baten absortzioak, zera balioko du:

$$\Delta E = L\,h\bar{\nu}c = L\frac{hc}{\lambda} \qquad (3.2)$$

eta hartzen duen izena einstein da; $L$, Avogadro-ren zenbakia da. $\Delta E$-ren balioa handiagoa izango da zenbat eta energetikoagoa izan absorbatutako erradiazioa; horrela, atmosferako kimikan interesgarriak diren balioak honako hauek izango dira:

| **Argia** | **Uhin-luzera, nm-tan** | **Einstein, kJ/mol-etan** |
|---|---|---|
| Gorria | 700 | 170 |
| Laranja | 620 | 190 |
| Horia | 580 | 210 |
| Berdea | 530 | 230 |
| Urdina | 470 | 250 |
| Anila | 440 | 270 |
| Morea | 420 | 280 |
| UV-A | 400-315 | 300-380 |
| UV-B | 315-280 | 380-430 |
| UV-C | 280-200 | 430-600 |
| Hutseko UVa | 200-50 | 600-2400 |

Erradiazio energetikoena, termosferan dauden $N_2$ eta $O_2$ molekula gutxiak ionizatzeko eta disoziatzeko beste energia duena, atmosferako geruza horretan gertatzen den tenperaturaren gehikuntzaren erantzulea da, eta ionosferaren formazioarena ere. UV-C erradiazioak eta UV-B erradiazioaren atal batek $O_3$-aren disoziazioa eragiten dute, eta (1.9) prozesuen bidez, haren kontzentrazio estazionario baten existentzia bermatzen dute. Troposferara soilik heltzen da, oso motelduta, UV-B eta UV-A erradiazioa, zeinak energia nahikoa izango baitu, erradiazio ikusgaiarekin batera, prozesu fotokimiko desberdinak induzitzeko.

Adierazi den moduan, Kuantuen bidezko Aktibazio Printzipioak ez du derrigorrez inplikatzen kuantu bat absorbatu duen molekula batek gero erreakzionatu behar duenik, edo, geroago, prozesu berezi bat pairatu behar duenik; horrek etekin kuantikoaren kontzeptura garamatza, honela definitzen dena, prozesu berezi bat pairatzen duten molekulen kopurua zati fotoiak absorbatu dituzten molekulen kopurua:

$$\Phi = \frac{\text{erreakzionatzen duten molekulen kopurua}}{\text{kuantuak absorbatzen dituzten molekulen kopurua}} \qquad (3.3)$$

eta aktibatuta dagoen molekulak zenbait prozesu pairatu ahal baditu, gero ikusiko den moduan, beste horrenbeste etekin kuantiko egongo dira, bat prozesu bakoitzeko. Etekin kuantiko baten determinazioak inplikatzen du, beraz, bi determinazio: alde batetik, erreakzio berezi bat pairatzen duten molekulen kopurua, edo erreakzio

horretatik, denbora-unitatean, deribatzen diren produktuena, eta hori lortuko da teknika zinetiko-analitiko egokia aplikatuz; bestetik, denbora-unitatean absorbaturiko fotoien kopurua, eta hori aktinometro izena duten aparatuen bidez egiten ohi da.

Gorago, sekuentzia fotokimikoa aipatu da, eta horrek ematen du erreakzio fotokimikoa hainbat urratsetan gertatzen dela. Egiatan, erreakzio fotokimiko batek, kronologikoki, hiru etapa ditu:

- Lehena, fotoiaren absortzioaren etapa izango da, energia-egoera altuago baten formazioarekin, egoera eszitatu izena hartzen ohi duena.
- Bigarren etapak, egoera eszitatu horietatik deribatzen diren prozesuak biltzen ditu.
- Hirugarrenak, aurreko etapetan sortutako espezieek eragindako erreakzioak biltzen ditu.

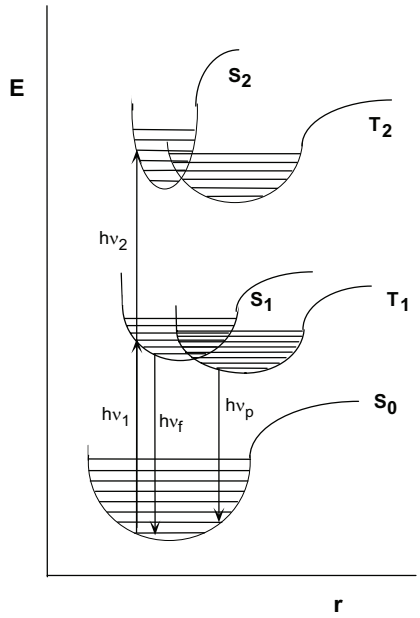
Erreakzio fotokimikoa ulertzeko, etapa horietako bakoitza zehazki tratatu behar da, eta argi bereizi behar dira prozesu fotokimiko primarioak eta prozesu fotokimiko sekundarioak.

i) *Prozesu fotokimiko primarioak*

Hauetan sartzen dira lehen urratseko fotoi baten absortzioa, egoera eszitatuen formazioarekin, eta egoera eszitatu horietatik deribatutako prozesu berehalakoak: aipatu diren lehen eta bigarren etapak.

Terminoetarako (energia-egoeretara) trantsizioak energia absorbatuz gerta daitezen, arau-serie bat bete behar da, ondoko hauek kontuan hartzen dituztenak: momentu orbital angeluarra eta spinekoa, orbitalen simetriak, eta abar. Hori da Espektroskopiaren azterketa-eremua, eta geroago zehaztuko da atmosferako zenbait osagairen fotokimika aztertzean. Hemen jakitekoa da ezen trantsizioak grafikoki bistaratu egin daitezkeela energia-diagrama desberdinak baliatuz, eta terminoak izendatzeko notazio enumeratiboa erabiliko da, zeinak soilik desberdintzen baititu singlete terminoak (spint totala = 0) eta triplete terminoak (spin totala = 1). Energiaren ordenaren arabera, energia gutxieneko terminoa funtsezko terminoa da, eskuarki singletea izaten ohi dena, $S_0$. Hurrengo egoerak denak eszitatuak izango dira: lehen singlete eszitatua, $S_1$, bigarren singlete eszitatua, $S_2$... Triplete egoerek antzeko notazioa izango dute, energiaren ordena hazkorraren arabera: $T_1$, $T_2$... 3.2. irudian, A molekula baten termino desberdinen energia-diagrama bat ematen da (Jablonski diagrama), eta, maizen gertatzen den moduan, funtseko egoeran elektroiak parekatuta daude, eta horregatik singlete egoera batean dago, $S_0$-n. Halaber, eta inguruko tenperaturan ohikoa den moduan, A molekula bibrazio-maila baxuenean dago. Marra horizontalek maila bibrazionalak adierazten dituzte, eta argitasunagatik, distantzia berdinetara irudikatu dira, nahiz eta, bibrazioen anharmonizitatearen kausaz, energia-diferentzia gutxituz doan bibraziozko zenbaki kuantikoa handiagoa egiten den heinean, continuum-era iritsi arte.

Fotoi bat absorbatzean lortzen diren egoera eszitatuak ere singleteak izango dira ($\Delta S = 0$), eta molekula $S_1$, $S_2$... singleteetara joango da, absorbatutako argiaren uhin-luzeraren arabera. Halaber, eta Franck-Condon printzipioaren ondorioz —trantsizioaren zehar nukleoen arteko distantziak ez dira aldatzen—, aldakuntza bat gertatuko da maila bibrazionaletan, 3.2. irudian ikusten den moduan.




**3.2. irudia. Jablonski diagrama bat, egoera elektroniko desberdinen arteko trantsizioak agertuz, erradiazioaren absortzioarekin eta emisioarekin.**

Absortzioa, $\nu$ frekuentzia duen fotoi batera mugatuz, molekula soilik lehen singlete eszitatura eramateko gai dena, eszitazio-prozesua eskematikoki honela irudika daiteke:

$$A(S_0) \rightarrow A(S_1^{\nu})$$

edo, orokorrean, AB molekula poliatomiko baten kasuan, sekuentzia fotokimikoaren lehen urratsa era sinplifikatu batean, honela irudika daiteke:

$$AB \rightarrow AB^* \qquad (3.4)$$

non * delakoak elektronikoki eszitatutako egoera adierazten baitu.

Eszitatutako molekulak energia-soberakina hainbat era desberdinez gal dezake, eta era nagusiak 3.2. irudian ematen dira. Molekula beste egoera batzuetara pasa daiteke, esaterako, inguruko molekulekin pairatutako talka termikoen bidez, erlaxazio-prozesu batean, funtsezko egoerara itzuli arte: $A\left(S_1^{\nu}\right) \xrightarrow{\text{BARNE-KONBERTSIOA}} A(S_0^{\nu''})$;

prozesu horrek, barne-konbertsio izena hartzen du; edo/eta, bibrazio batean zehar, triplete egoera batera pasatuz, gurutze izeneko prozesu isoenergetiko batean: $A\left(S_1^v\right) \xrightarrow{\text{GURUTZE}} A(T_1^{v'})$. Egoera eszitatuan dagoen molekulak bere orbitalak berrantola ditzake, eta horrek erreazkzio kimiko unimolekular bat eragin dezake; edo elektroien berrantolaketak beste espezie batekin erreakzio bat susta dezake, eta erreakzio hori elektronikoki edo energetikoki ezinezkoa izan daiteke molekula bere funtsezko egoeran dagoenean. Halaber, molekula eszitatuak bere energia-soberakina beste molekula bati, Q, transferi diezaioke, funtsezko egoeran irudika daitekeena: $A\left(S_1^v\right) \xrightarrow{+Q(S_0)} A(S_0) + Q(S_1)$. Bukatzeko, prozesu espontaneo batean desaktiba daiteke, erradiazioa egotziz; prozesu horrek lumineszentzia izen orokorra hartzen du, eta fluoreszentzia eta fosforeszentzia izen partikularrak, emisioa gertatzen deneko egoera eszitatuaren arabera: lehenean singleteetatik, eta bigarrenean, tripleteetatik. Prozesu primarioaren mekanismo orokorra, azterketa lehen singlete egoera eszitatuari eta lehen tripleteari mugatuz, 3.1. taulan laburbiltzen da, non prozesu desberdinen abiadurak ere ematen diren.

**3.1. taula. Prozesu fotokimiko primarioak*.**

| Prozesu mota | Erreakzioa | Urratsa | Abiadura |
|---|---|---|---|
| ESZITAZIOA | $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$ | Eszitazioa | I |
| EGOEREN | $S_1 \sim\sim\sim\rightarrow S_0 + \text{Beroa}$ | Barne-konbertsioa | $k_S[S_1]$ |
| ARTEKO | $S_1 \sim\sim\sim\rightarrow T_1 + \text{Beroa}$ | Gurutzea | $k_{ST}[S_1]$ |
| INTERKONBERTSIOA | $T_1 \sim\sim\sim\rightarrow S_0 + \text{Beroa}$ | Gurutzea | $k_T[S_1]$ |
| LUMINESZENTZIA | $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_f$ | Fluoreszentzia | $k_F[S_1]$ |
| | $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_p$ | Fosforeszentzia | $k_P[S_1]$ |
| ENERGIA- | $S_1 + Q_0 \rightarrow S_0 + Q_1$ | Kolisio | $k_{QS}[S_1][Q_0]$ |
| TRANSFERENTZIA | $T_1 + Q_0 \rightarrow S_0 + Q_1$ | moteldua | $k_{QT}[T_1][Q_0]$ |
| ERREAKZIO KIMIKOAK | $S_1 \rightarrow \text{PRODUKTUAK}$ | | $k_j[S_1]$ |
| | $S_1 + C \rightarrow \text{PRODUKTUAK}$ | | $k_j[S_1][C]$ |
| | $T_1 \rightarrow \text{PRODUKTUAK}$ | | $k_l[T_1]$ |
| | $T_1 + C \rightarrow \text{PRODUKTUAK}$ | | $k_m[T_1][C]$ |

*Uhin-luzera bakarreko, $\nu_1$, argiaz iluminatzen denean.

Oro har, eta laburpen moduan, egoera eszitatuak, singlete zein triplete izan, bere energia-soberakina gal dezake hiru prozesu mota primarioren bidez: egoeren arteko INTERKONBERTSIOZ, erradiazioaren emisioarekin edo gabe; energia-TRANSFERENTZIAZ, beste molekula bati; edo ERREAKZIO KIMIKOZ, unizein bimolekularra. Lehen bi prozesu motek, sarri, fotofisiko izena hartzen dute, eta azkenak, fotokimiko.

Zerrendatutako prozesuen artean zeinek edo zeintzuek duten gertatzeko probabilitate altuena galderaren, berehalako erantzuna zinetikoa da, noski, zeren eta erreakzio konpetitiboekin ari baikara, eta edozein egoera esztitaturen propietateak abiadura-konstanteen balio erlatiboek determinatuko dituzte. Maiz, konstante bakoitza ezin da zuzenean neurtu, eta konstanteen gaineko informazioa beste bide batzuetatik lortzen da. Konkretuki, egoera eszitatu baten bizitza-denbora, $\tau$ —honela definitzen dena: egoeraren kontzentrazioa, hasierako kontzentrazioaren 1/e balioraino jaisteko behar den denbora—, zera izango da, $S_1$ egoeraren kasurako:

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_{ST} + k_S + k_i + k_{QS}[Q] + k_{FOTOQ}}$$

non $k$ desberdinak $S_1$ egoerak paira ditzakeen prozesu desberdinen abiadurak baitira, eta non $k_{FOTOQ}$ delakoaren barruan prozesu fotokimiko desberdinak sartu diren.

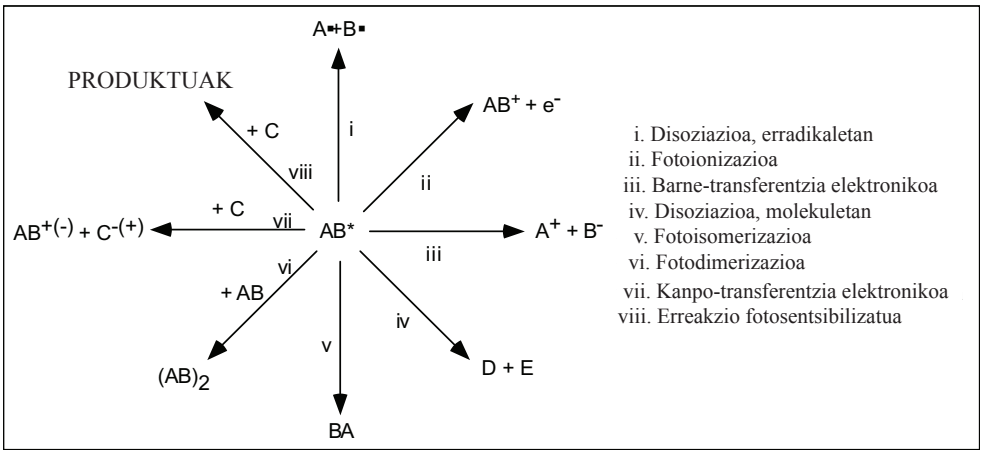
Baldin konbinatzen bada bizitza-denboraren gaineko informazioa etekin kuantikoekin, posible da prozesu desberdinen abiadura-konstanteak ebaluatzea. Horrela, esaterako, fluoreszentzia-etekina, $\Phi_f$ , ezaguna bada, etekin hori $k_f$-rekin erlazionatzen da ondoko adierazpenaren bidez:

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{ST} + k_S + k_i + k_{QS}[Q] + k_{FOTOQ}} = k_f \tau$$

Fluoreszentziako eta fosforeszentziako etekin kuantikoen neurketa, eta halaber energia-transferentziako prozesuen ebaluazio zinetikoa erlatiboki errazak dira determinatzeko; ez, aldiz, prozesu ez-erradiatiboen etekin kuantikoen ebaluazioa egitea; horiek unitatearekiko diferentziaz ebaluatu ohi dira (unitatea etekin kuantiko guztien batura da). Egoera eszitatuen bizitza-denborak eta etekin kuantikoak absortzio- eta emisio-espektroetatik ebaluatzen dira, lagina argi-pultsu motz eta intentsu batez (argi-flash batez) iluminatu ondoren, eta $k_{QS}$ konstanteak Stern-Volmer grafikoetatik —grafiko horiek $\Phi_f/\Phi_Q$ vs [Q] grafikoak dira, non $\Phi_f$ eta $\Phi_Q$ emisioaren etekin kuantikoak diren, transferentzia-agente baten kontzentrazioaren, [Q], absentzian eta presentzian—.

Erreakzio kimikoen bidez gertatzen diren egoera eszitatuetako desaktibazio-prozesuen gainean, esan daiteke oso anitzak izan daitezkeela, bai uni- eta bimolekularrak, eta 3.3. irudian erakusten dira horietako batzuk. Prozesu unimolekularren artean, hauek dira nabarmentzekoak: disoziazio-prozesuak —bai molekula neutroak formatzeko, bai erradikalak edo ioiak formatzeko—, fotoionizazioa eta isomerizazio-prozesuak. Prozesu bimolekularren artean, posibilitateak oraindik ugariagoak dira, eta horien artean hauek aipatu behar dira: transferentzia elektronikoko prozesuak, dimerizazioak, hidrogeno-abstrakzioa, adizioa... Oso espezie ezegonkorren presentziak, hala nola erradikalak edo ioiak,

egiten du monitorizatzea zaila izatea, eta horrek teknika berezien erabilera exijitzen du, hala nola flash-fotolisiko teknika konbentzionalak (milisegundoko flashak), eta teknika modernoagoak (nanosegundoko laser-flashak, eta are gehiago, piko- eta femtosegundokoak), eta denboran korrelazionatutako fotoi-kontaketaren teknika (TCSPC: Time-Correlated Single Photon Counting), fluoreszentzia-dekaimendua jarraitzeko. Azken teknika horrekin, sarritan, neurtzen da zenbat denbora behar den fotoi bat emititzeko, lagina argi-flash batekin iluminatu ondoren; lortzen den probabilitateen distribuzioak ahalbidetzen du fluoreszentziaren intentsitatearen denborarekiko aldakuntza determinatzea. Testuinguru horretan, azken denboretan, fase-desplazamenduaren teknika eta denboran erresolbituko fluoreszentzia erabiltzen dira. TCSPC teknikek eta modulazio-teknikek ahalbidetzen dute sistema oso desberdinetan gertatzen diren prozesu fotofisikoen eta fotokimikoen karakterizazioa.




**3.3. irudia. Diagrama, erreakzio kimikoen bidezko desaktibazio-prozesu nagusiak erakusten duena.**

ii) *Prozesu fotokimiko sekundarioak*

Atal honen hasieran adierazi den moduan, prozesu sekundarioak, prozesu primarioetan ekoitzitako espezietatik deribatutako prozesuak dira. Duda barik, puntu honetan ezin da jeneralizatu orain arte egin denaren era analogo batean, zeren eta prozesu sekundarioen izaera prozesu primarioetan formatu diren espezieen funtzio izango baita, haiek duten aldakortasun guztiarekin, irudian ikus daitekeenez. Liburuan jadanik ikusi dira zenbait prozesu sekundario, atmosferako kimikan oso garrantzitsuak direnak; horrela, ozono-geruza estazionario baten presentzia, ozonoaren eta oxigenoaren fotolisiaren ondoko prozesu sekundarioen ondorioa da, (1.9)-an erakutsi zirenak. Orobat ozono-zuloa, 8. kapituluan aztertuko dena, konposatu klorofluorokarbonatuek estratosferan pairatzen duten fotolisi-prozesu primarioari jarraikitzen dioten prozesu sekundarioen ondorioa da:

$$CF_3Cl + h\nu \rightarrow CF_3 + Cl$$

Horrela lortutako Cl atomoak ondoko prozesu sekundarioak dakartza, kate-mekanismo batean:

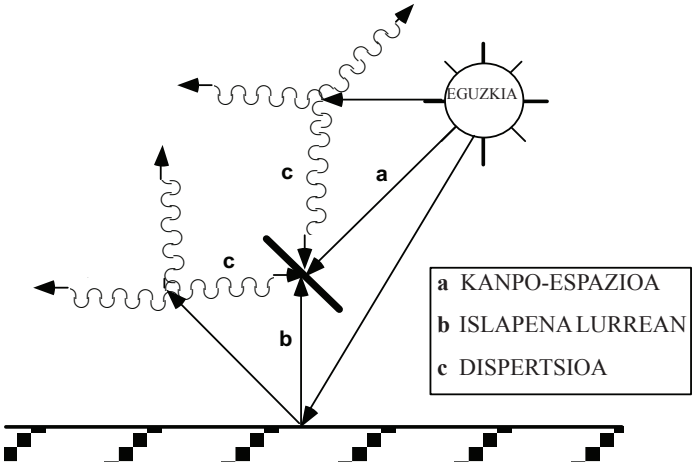
$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$$

eta emaitza netoa hau da: $O_3 + O \rightarrow 2\,O_2$; eta kloro atomo batek milaka aldiz parte har dezake aurreko kate-erreakzioetan, terminazio-prozesuetan eliminatua izan arte, adibidez, $Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$. Troposferako oxidazio-prozesuak, monografia honen helburu lehena, OH erradikalen formazio fotolitikoari jarraikitzen zaizkien prozesu sekundarioak dira; halaber, biomateriaren formazioa prozesu sekundarioen multzo bat da (funtzio klorofilikoa), prozesu primario baten ondoren —transmisio elektroniko induzitua— datorrena (ikus 10. kapitulua). Adibide hauek, eta liburuan zehar garatuko diren beste batzuek, Fotokimikak Ingurugiroaren Kimikan duen garrantzia argitzeko balioko dute.

### *3.3. EGUZKIKO ARGIAREN INTENTSITATEA TROPOSFERAN*

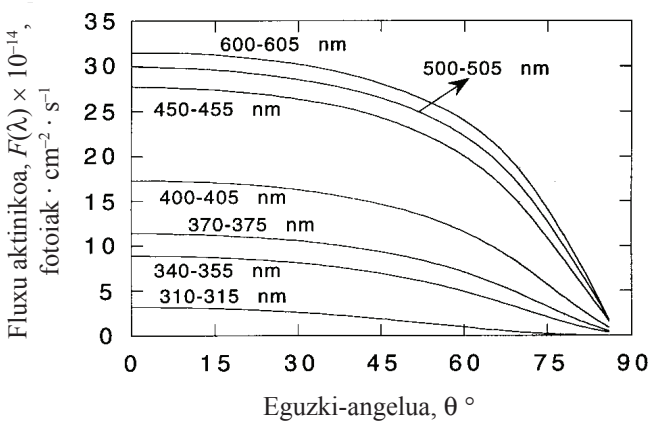
Prozesu fotokimikoen bidez eratutako edo transformatutako kontaminatzaileen kantitateen eta kontzentrazioen estimazioak zera eskatzen du lehen datu moduan, prozesua gertatzen deneko tokian erradiazioak duen intentsitatea, prozesu fotokimikoa eragiten duen uhin-luzeretan. 1. kapituluan, energia-balantzearen atalean, eta 1.8. irudian, erakutsi ziren atmosferara iristen den eguzkitiko erradiazioaren espektroa eta intentsitatea, eta adierazi zen, halaber, nola atmosferaren osagaiek absorbatzen duten erradiazioaren parte bat, erradiazio hori atmosferan sartzen zen heinean. Zehazki, $\lambda$ uhin-luzera duten fotoien fluxua, $F(\lambda)$ (fotoi kopurua, denbora- eta azalera-unitateko), azalera-unitatean erasotzen duena, ondoko hauen batura izango da: kanpo-espaziotik etorrita azalera horren gainera erasotzen duten fotoi guztiak, lurrazalak islatutako guztiak eta atmosferaren osagaiek dispertsatutakoak, era eskematiko batean 3.4. irudian adierazten den moduan. Fluxu aktinikoaren balioa ($F(\lambda)$ = fluxu aktinikoa), honako faktore hauen menpean egongo da: gainazalaren eguzkiarekiko inklinazio-angeluaren menpe, urtaroaren menpe, eguneko orduaren menpe, latitudearen menpe, itsas mailaren altueraren menpe eta albedoaren menpe. Azken ezaugarri horrek, albedoak, adierazten du Lurraren gainazal jakin batek duen islatzeko kualitatea, eta honela definitzen da: islatutako argiaren intentsitatearen eta argi erasotzailearen intentsitatearen arteko erlazioa; argi dago, esaterako, izotzak

eguzki-energia gehiago islatzen duela belar-larre batek edo labore-lur batek baino. Aldagai horiek guzti horiek era oso zabalean aztertu dira, eta $F(\lambda)$ delakoaren taulak daude aldagai horien guztien funtzioz.

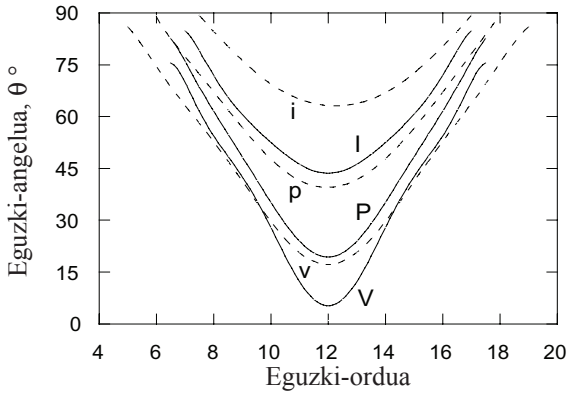



**3.4. irudia. Gainazal baten gainean erasotzen duten jatorri desberdineko fotoien fluxuaren eskema.**

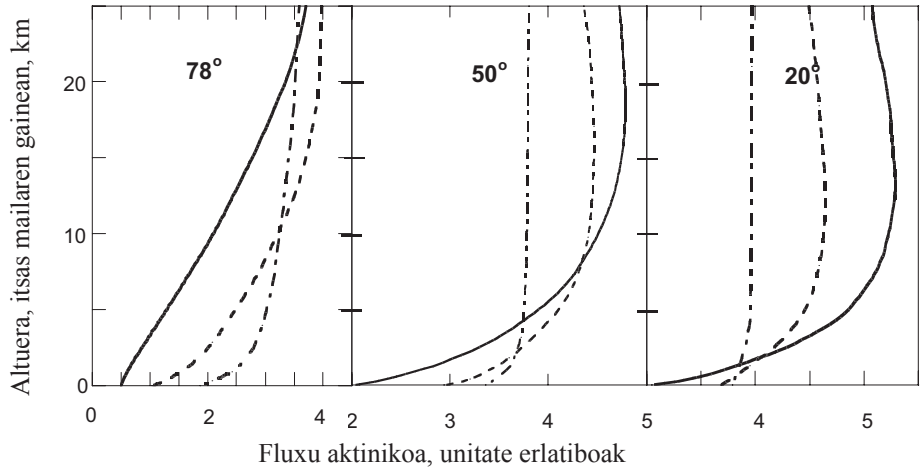
Testuinguru honetan, eta adibide gisan, adierazten dira, alde batetik, 3.5. irudian, $F(\lambda)$-ren aldaketak eguzkiarekiko Lurraren gainazalak duen inklinazio-angeluarekin, $\lambda$-ren tarteak 5 nm-koak izanik; beste alde batetik, 3.6. irudian ematen dira inklinazio-angeluaren, egunaren orduaren eta urtaroaren arteko erlazioak, itsas mailan eta bi latitudetan, hots, 20° N (gutxi gorabehera, Mexiko DFkoa) eta 40° N (gutxi gorabehera Madrilekoa); azkenik, 3.7. irudian, ematen da fluxuaren bariazioaren aldaketa altuerarekiko, itsas mailatik abiatuta, hiru uhin-luzeratan, eta inklinazio-angelu desberdinetan. Aipaturiko irudi guztietako balioak ematen dira albedo nuluarekin. Albedoa % 10ekoa duen lurrazalaren puntuetatik hurbil (hots, erradiazio erasotzailearen % 10 islatzen duena), fluxu aktinikoa gutxi gorabehera % 20 handiagotu egiten da inklinazio-angeluak 30º direnean, eta soilik % 10 handiagotu egiten da, gutxi gorabehera, inklinazioa 90°-ra hurbiltzen denean, zehazki, 86°-an.




**3.5. irudia. Fluxu aktinikoaren bariazioa eguzki-angeluarekiko, uhin-luzera desberdinetan.**




**3.6. irudia. Inklinazio-angeluaren erlazioa, bai eguneko orduarekin eta bai urtaroarekin, itsas mailan, bi latitudetan: 20° N eta 40° N.**
**V, v = uda; P, p = udaberria, udagoiena; I, i = negua.**
**Maiuskula, lerro jarraitua, 40° N; minuskula, lerro etena, 20° N**




**3.7. irudia. Fluxu aktinikoaren bariazioa altuerarekiko eta eguzki-angeluarekiko, hiru λ-tan: 332,5 nm (——); 412,5 nm (- - - -) eta 575 nm (– – – – – ).**

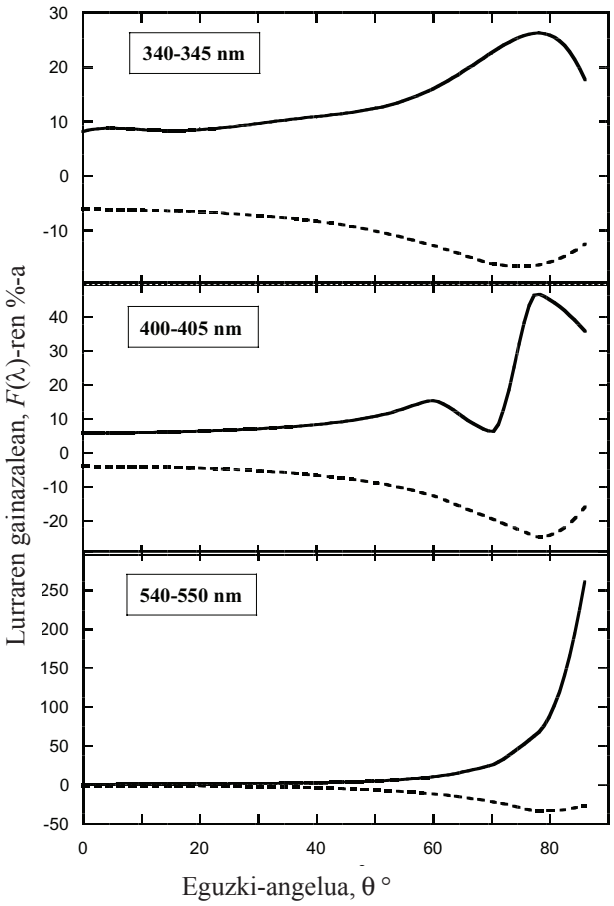
$F(\lambda)$-ren kalkulu hurbilduak egin daitezke albedoaren beste balio batzuekin, kontuan hartuta albedoaren kausazko fluxuaren gehikuntzak harekiko bariazio linealari jarraitzen diola, gutxi gorabehera. Adibide gisan, 3.2. taulan ematen dira hainbat gainazalen albedoak, UV erradiazioarentzat. Erradiazio ikusgaiarentzat, balioak baxuagoak izan ohi dira.

Aurreko balio horiek guzti horiek hodeirik gabeko zeruei dagozkien balioak dira. Nahiz eta $F(\lambda)$-ren gainean hodeiek duten eragina ebaluatzeko oso metodo desberdinak proposatuak izan diren, ez dago bat bera ere aho batez onartuta dagoenik. Inguru lainotuetan, zoritxarrez ez da posible fotolisi-abiaduren ebaluazio prezisoa egitea, zeren eta, adibidez, atmosfera ez-kontaminatuetako ozonoaren kontzentrazioa bi prozesu desberdinen ondorio da, $NO_2$-aren fotolisia ($O_3$-aren formazioarekin) eta $O_3$ berberaren desagerpena, hau ere bere fotolisiaren kausaz. Hodeien presentzian, bi prozesuon abiadura erlatiboak aldatu egiten dira, ozonoaren kontzentrazio estazionarioaren gainean erasanez. Halaber, aerosolen presentziak eragin egiten du eguzkiko argiaren intentsitatearen gainean, bai dispertsio-prozesuetan eta bai absortzio-prozesuetan. Haien eragina fluxu aktinikoaren gainean, eguzki-angeluaren funtzioz, grafikoki ematen da 3.8. irudian.

**3.2. taula. Zenbait gainazalen albedoak, UV erradiazioarentzat*.**

| Gainazala | Albedoa |
|---|---|
| Elur garbi sikua | 0,30-1 |
| Elur zikin hezea | 0,20-0,95 |
| Ur likidoa | 0,05-0,10 |
| Izotza | 0,07-0,75 |
| Landaretza anitza | 0,01-0,08 |
| Laba beltza | 0,01-0,03 |
| Hainbat lurzoru (harea, buztina, etab.) | 0,04-0,11 |
| Zementu zuria | 0,17 |
| Asfaltoa | 0,04-0,11 |
| Arropa beltza | 0,02 |

* Hainbat erreferentzia hemen: (Madronich eta Flocke, 1999).




**3.8. irudia. $F(\lambda)$-ren aldakuntza lurraren gainazalean, aerosolik ez balego (marra jarraitua) eta haren kontzentrazioa bikoitza balitz (marra etena), hainbat uhin-luzeraren tarteetan (Peterson, 1976, eta Demerjian, 1980), egokitua.**

### *3.4. ERREAKZIO FOTOKIMIKOEN ABIADUREN EBALUAZIOA*

(2.13)-an erakutsi zen moduan, *l* lodiera duen eta azalera-unitatea (1 $cm^2$) duen lagin bat iluminatzen denean, eta lagin horrek erradiazioa absorbatzen duen X espezieak baditu, [X] kontzentrazioarekin, transmititzen den argiaren intentsitatea, *I*, Lambert-Beer legeak emandakoa da:

$$\log \frac{I_0}{I} = b_{\text{ext}} L$$

non $b_{\text{ext}}$, estintzio-koefizientea baita, eta *L*, bide optikoa. $b_{\text{ext}}$ horretan barneratzen dira eguzki-erradiazioren intentsitatean, difusio- eta absortzio-prozesuen kausaz, gertatzen diren gutxipenak. Gure kasu honetan, atmosferako sistema fotokimiko batean, soilik interesatuta gaude X espezie batek absorbatzen duen fotoi-kantitatean, prozesu fotokimiko primario baten kausaz, eta horregatik $b_{\text{ext}}$ beste era honetara idatzi ahal izango da: $b_{\text{ext}} = b_{\text{ag}}$, non $b_{\text{ag}}$, espezie gaseosoaren absortzio-koefizientea baita. *L* bide optikoa, sistemaren lodieraren, *l*, proportzionala izango da, eta X espezieen kontzentrazioarekiko proportzionala ere; horrela, Lambert-Beer legea honela geratuko da:

$$\log \frac{I_0}{I} = b_{\text{ag}}[X]l = \varepsilon[X]l \qquad (3.5)$$

non $I_0\left(\frac{\text{fotoiak}}{\text{cm}^2\ \text{s}}\right)$, argi intzidentearen intentsitatea baita, eta ε , estintzio-koefiziente molarra, horren unitateak $|\varepsilon|$ = L · $mol^{-1}$ · $cm^{-1}$ izanik, baldin $|[\text{X}]|$ = mol · $L^{-1}$ bada, eta $|\ l\ |$ = cm. Sistema gaseosoetan, eta kontzentrazio baxuetan agertzen diren espezieentzat, kontzentrazioaren unitate egokiena, 1. kapituluan ikusi zen moduan, $|\ \text{N}_x\ |$ = molekula · $cm^{-3}$ da, eta Lambert-Beer legea, logaritmo nepertarren funtzioz eta $N_x$-ren kontzentrazioarekin, honela idatz daiteke:

$$I = I_0\ \text{e}^{-\sigma\ \text{N}_x\ l} \qquad (3.6)$$

non σ, absortzio-koefiziente bat baita (absortzioaren gurutze-sekzioa), dimentsioak hauek izanik: $|\ \sigma\ |$ = molekula · $cm^{-2}$, eta estintzio-koefiziente molarrarekin honela erlazionatzen dena:

$$\varepsilon = 2{,}62 \times 10^{20}\ \sigma$$

Lagina $I_0$ intentsitatea duen erradiazioarekin iluminatu ondoren, X espezieek absorbatzen duten argiaren intentsitatea, intzidentearen eta transmitituaren arteko kenketa izango da:

$$I_{\text{abs}} = I_0 - I = I_0\left(1 - \text{e}^{-\sigma\,\text{N}_x\,l}\right)$$

Baldintza atmosferikoetan absortzioa ahula da, eta $\text{e}^{-\sigma\,\text{N}_x\,l} \approx 1 - \sigma\,\text{N}_x\,l$; horregatik, goiko adierazpena honela sinplifikatu egiten da:

$$I_{\text{abs}}\left(\frac{\text{fotoiak}}{\text{cm}^2\ \text{s}}\right) \approx I_0 \sigma\,\text{N}_x\,l$$

eta bolumen-unitateko absorbaturikoa:

$$I_{\text{abs}}\left(\frac{\text{fotoiak}}{\text{cm}^3\ \text{s}}\right) = \frac{I_0\ \sigma\,\text{N}_x\,l}{l} = I_0\ \sigma\,\text{N}_x$$

era orokorrago batean honela adieraz daitekeena:

$$I_{\text{a}}(\lambda) = \sigma(\lambda)\,F(\lambda)\,[\text{X}]$$

baldin eta, horrela jartzeko, X espezieen kontzentrazioa adierazteko ohiko era berreskuratzen bada, hau da, [X] era hain zuzen ere —hain ohikoa ez den $N_x$ eraren ordez—, eta $F(\lambda)$ jartzen bada eguzkiko erradiazioaren kausazko fotoien fluxuarentzat (gogoratu eguzkiko erradiazioa dela gure atmosferan gertatzen diren prozesu fotokimikoen iluminazio-iturria). Orduan, dimentsioak hauek dira:

$$\left|I_{\text{a}}(\lambda)\right| = \text{fotoiak} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\ ; \qquad \left|\sigma(\lambda)\right| = \text{cm}^2 \cdot \text{molekula}^{-1}$$

$$\left|F(\lambda)\right| = \text{fotoiak} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\ ; \qquad \left|\,[\text{X}]\,\right| = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

X espezie baten erreakzio-tasa, baldin eta prozesu berezi bat pairatu behar badu:

$$\text{X} + h\,\nu \ \rightarrow\ \text{X}^* \begin{cases} \nearrow\ \text{PROZESU FOTOFISIKOAK} \\ \searrow\ \text{ERREAKZIO KIMIKOA} \end{cases} \qquad (3.7)$$

prozesu berezi hori fotofisikoa izan zein transformazio kimikoa izan, prozesu horren abiadura honela definitua etorriko da: X espezieak absorbatutako fotoi kopurua, denbora-unitateko, bider aztertu nahi den prozesu berezia pairatzen duten espezie eszitatuen frakzioa (prozesu horren etekin kuantikoa), eta, beraz,

$$v(\lambda) = \Phi(\lambda)\,I_{\text{a}}(\lambda) = \Phi(\lambda)\,\sigma(\lambda)\,F(\lambda)\,[\text{X}]$$

non $v(\lambda)$, prozesuaren erreakzio-abiadura adierazten duen sinboloa baita, uhin-luzera λ denean, eta $\Phi(\lambda)$, etekin kuantikoa λ horretan.

Kontsideratzen den prozesuaren erreakzio-abiadura totalak bere baitan hartu behar ditu erreakzioan dagoen sistemaren gainean intziditzen duen erradiazioaren uhin-luzera guztiei dagozkien $v(\lambda)$-ak, eta prozesua troposferan gertatzen direnetarikoa bada, $v(\lambda)$ horiek izango dira λ = 290 nm-tik hasita (troposferara iristen den λ minimoa) $\lambda = \lambda_{max}$-raino, non $\lambda_{max}$, espezie aktibatuak, X*, ekoizteko gai den uhin-luzera maximoa baita:

$$v(\lambda) = \sum v(\lambda) = \sum_{\lambda=290}^{\lambda_{max}} \Phi(\lambda)\,\sigma(\lambda)\,F(\lambda)[\mathrm{X}] = \int_{\lambda=290}^{\lambda_{max}} \Phi(\lambda)\,\sigma(\lambda)\,F(\lambda)[\mathrm{X}]\,\mathrm{d}\lambda \quad (3.8)$$

eta batukaria zein integrala erabil daiteke, eskuragarri diren $\Phi(\lambda)$-ren, $\sigma(\lambda)$-ren eta $F(\lambda)$-ren balioak diskretuak zein jarraituak izatearen arabera. Izatez, (3.8) integrala (edo batukaria) X-ren fotolisi-prozesu partikularraren abiadura-konstantea da, bibliografian *j*(X) moduan adierazten da:

$$-\frac{d[X]}{dt} = j(\mathrm{X})[\mathrm{X}] \qquad ; \qquad j(\mathrm{X}) \equiv \int_{\lambda=290}^{\lambda_{máx.}} \Phi(\lambda)\,\sigma(\lambda)\,F(\lambda)\,d\lambda \quad (3.9)$$

Ondorioz, baldin eta molekula erreaktiboen absortzioaren gurutze-sekzioak uhin-luzeraren funtzioz jakinak badira; eta nahi diren produktuetarainoko transformazioaren etekin kuantikoak uhin-luzeraren funtzioz jakinak badira; eta, horiekin batera, $F(\lambda)$ fluxuak jakinak badira urtaro desberdinetan, latitude desberdinetan, itsas mailaren gainetiko altueraren arabera, eguzki-orduaren arabera... orduan, aurreko atalean erakutsi zenez, erreakzio fotokimikoaren abiadura, adierazitako baldintza geografiko eta tenporaletan, kalkulatu ahal izango da. Kalkulu horiek garrantzi apartekoak dira Kimika Atmosferikoan, zeren eta erreakzio fotolitikoak prozesu atmosferikoetan giltza diren espezieen formazio-iturri garrantzitsuenak baitira, hala nola $OH^{\bullet}$ erradikalak eta hidroperoxilo erradikalak, $HOO^{\bullet}$. Beraz, gure hurrengo eginkizuna zera izan beharko litzateke, erradiazioa absorbatzen duten espezieen absortzio-espektroen azterketa zehatza eta, halaber, espezie horien prozesu fotokimiko primarioena, bai atmosfera garbietan bai atmosfera kontaminatuetan, baina eginkizun hori liburu honen testuingurutik kanpo geratzen da, espezie horiek oso ugariak dira eta. Hala ere, eta adibide gisan, xehetasun apur batekin aztertuko da oxigenoaren fotokimika.

### *3.5. TROPOSFERAKO $O_2$-AREN ABSORTZIO-ESPEKTROA ETA FOTOKIMIKA*

$O_2$-aren konfigurazio elektronikoa, funtsezko egoeran, hau da:

$$KK(\sigma_g 2s)^2\ (\sigma^*_u 2s)^2\ (\pi_u 2p)^4\ (\sigma_g 2p)^2\ (\pi^*_g 2p)^2$$

eta, ikusten denez, 6 $\pi$-elektroi ($\lambda = 1$) ditu, lau orbital lotzailetan eta 2 antilotzailetan, eta horrek egiten du $\Lambda$-ren balio posibleak ondoko hauek izatea: $\Lambda = \Sigma\lambda_i = 0, 2, 4$; eta, zehazki, $\Lambda = 0$ denean, egoera, $\Sigma$-egoera bat da. Bi $\pi^*_g 2p$ orbital daudenez, bakoitzean elektroi bakarra kokatuko da, haien spinak paraleloak izanik —Hund-en multiplizitate maximoaren arauaren arabera—, eta horregatik $S = \Sigma s_i = 1$, eta multiplizitatea $2S + 1 = 3$, eta hori $^3\Sigma$ egoera bati dagokio. Antzera, u elektroien kopurua bikoitia denez, g egoera bat lortuko da, hots, $^3\Sigma_g$ egoera bat, eta plano batekiko erreflexioak $\pi$ eta $\pi^*$ orbital ez-simetrikoak agertzeak – ezaugarria adieraziko du: $^3\Sigma^-_g$ . Molekula baten egoera desberdinen kalitatearen maila adierazteko letrak erabiltzen dira:

X, funtsezko egoerarentzat
A, B, C, D, ... egoera tripleteentzat, energiaren ordena hazkorrean
a, b, c, d, ... egoera singleteentzat, energiaren ordena hazkorrean

Horrela, $O_2$-aren egoera funtsezkoaren notazioa hau izango da: $X^3\Sigma^-_g$ , hau da, triplete bat, molekula gehienentzat ohikoa ez dena.

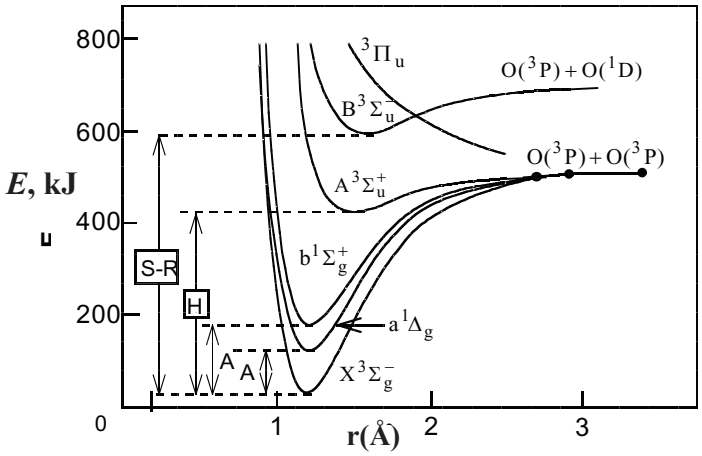
$O_2$-aren lehen bi egoera eszitatuak singleteak dira: $a^1\Delta_g$ eta $b^1\Sigma^+_g$ , eta hurrengo hirurak, tripleteak: $A^3\Sigma^+_u$ ; $B^3\Sigma^-_u$ eta $C^3\Pi_u$ . Nomenklatura enumeratiboan, aipatutako $O_2$-aren egoera horiek hauek izango lirateke: $T_0$; $S_1$; $S_2$; $T_1$; $T_2$ eta $T_3$. 3.9. irudian adierazten dira egoera funtsezkoaren eta adierazitako lehen 5 egoera eszitatuen energia potentzialaren kurbak.

Molekula diatomiko arinetan gertatzen diren trantsizio elektronikoentzako Hautespen Arauak gogoratuz, soilik daude ahalbidetuta ondoko baldintzak betetzen dituzten trantsizioak:

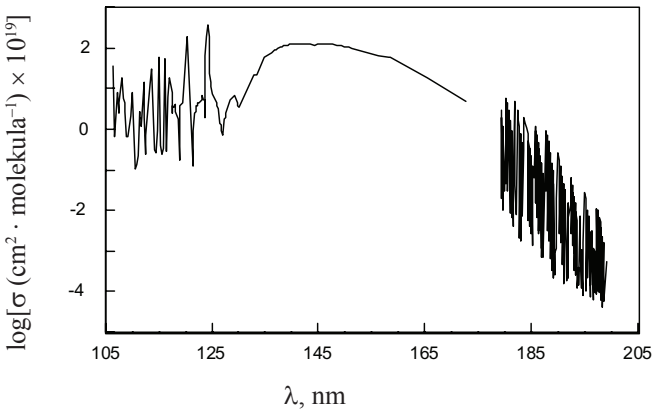
1.- $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$
2.- $\Delta S = 0$
3.- $g \rightleftarrows u$
4.- $+ \rightleftarrows +$ eta $- \rightleftarrows -$

Gure kasu honetan, funtsezko egoeratik ahalbidetuta dagoen trantsizio bakarra ondoko hau da: $^3\Sigma^-_g \rightarrow {}^3\Sigma^-_u$ ( $T_0 \rightarrow T_2$ ), hain zuzen Schumann-Runge izeneko banda ematen duena, UVan agertzen dena, eta troposferan garrantzirik ez duena. Hala ere, banda hori oso garrantzitsua da estratosferan, eta horregatik iruzkin bat egingo da berehala. Schumann-Runge sistemak 200 nm eta 175 nm artean banda-egitura bat

ematen du, continuum-a 175 nm-tan lortzen delarik, eta absortzioaren maximoa 143 nm-tan agertzen da. 130 nm-ren azpitik berriro beste banda-egitura bat agertzen da, 3.10. irudian erakusten den moduan, non aipatu diren hiru zonak erakusten diren.




**3.9. irudia. $O_2$-aren funtsezko egoeraren eta lehen egoera eszitatuen energia potentzialaren kurbak.**




**3.10. irudia. $O_2$-aren absortzio-espektroaren Schumann-Runge banda.**

$^3\Sigma_u^-$ ($T_2$) egoeraren beste ezaugarri bat, aipamen bat merezi duena, hau da: $^3\Pi$ egoera aldaratzaile batekin gurutzatzen dela, eta horrek ekartzen du $O_2$ molekularen disoziazioa, atomotan, aurrerago ikusiko den moduan.

Jakina denez, trantsizio bat teorian debekatuta egoteak ez du baztertzen trantsizio hori gertatzeko nolabaiteko probabilitate bat egotea, txikia izan arren, eta

horregatik absortzio-banda ahulak agertzen dira, esaterako $^3\Sigma^-_g \rightarrow {}^3\Sigma^-_u$ ($T_0 \rightarrow T_1$), 200-300 nm-ko tartean, Herzberg banda izenarekin (continuum) ezagutzen dena, eta beste hauek ere: $^3\Sigma^-_g \rightarrow {}^1\Sigma^+_g$ ($T_0 \rightarrow S_2$) eta $^3\Sigma^-_g \rightarrow {}^1\Delta_g$ ($T_0 \rightarrow S_1$), lehena gorrian agertzen da (maximoa 762 nm-tan) eta bigarrena IRan (bi banda, maximoak 1.070 nm-tan eta 1.270 nm-tan); bi banda horiei banda atmosferiko deritze.

$O_2$-aren fotokimikaren egintza primarioa erradiazioaren absortzioarekin eta egoera eszitatuen formazioarekin hasiko da. Nahiz eta troposferan argiaren absortzioa oso ahula izan $O_2$-a lehen singleteetaraino eszitatzeko beste, egoera eszitatu horiek lortzeko beste era batzuk egon badaude, eta, zehatzago esanda, hor daude $O_3$-aren fotolisia edo/eta energia-transferentziaren prozesua:

$$NO_2^* + O_2\,(T_0) \rightarrow NO_2 + O_2\,(S_1) \qquad (3.10)$$

Funtsezko egoeratik abiatuta, eta erradiazioaren absortzioz, singleteen formazioa debekatuta dagoen era berean, alderantzizko prozesua, hau da, singleteen desaktibazioa, funtsezko egoeraraino, erradiazioa egotziz, debekatuta dago halaber, singleteen formazio-era edozein izanda ere. Horrek inplikatzen du singleteek, behin formatuta, oso egonkortasun handia dutela, eta hori gauzatu egiten da bizitza-denbora inherenteen batezbesteko oso luzeetan: $\tau^o\,(S_1) \approx 65$ min, eta $\tau^o\,(S_2) \approx 12$ s. Beraz, funtsezko egoerarainoko desaktibazioa kolisioz gertatuko da, batik bat. Kolisioak bakanak direnean, atmosfera garaian gertatzen den moduan, behatu egiten dira, bai, emisio-banda ahulak.

$O_2$-aren fotokimikaren alde interesgarriena eta garrantzitsuena haren fotolisia da, bi O atomoren formazioarekin, noski, baina horren gainean hitz egiten hasi orduko, komenigarria da gogoratzea O atomoaren alderdi energetikoak. O-aren konfigurazio elektronikoa hau da: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$, eta termino espektroskopikoak C atomoaren antzekoak dira : $^1$D, $^3$P eta $^1$S, eta energiak ordena honetan daude:

$$^3P < {}^1D < {}^1S$$

Hund-en arauei jarraituta:

1. Multiplizitate maximoa.
2. Multiplizitatea berdina denean, *L*-ren balioa handiena denean.
3. Multiplizitatea eta *L* berdinak direnean, *J* minimoa.

Hara, O atomoak sortu egingo dira $O_2$ molekula continuum-era iristen denean, bai bere funtsezko egoeran egon, bai edozein egoera eszitatutan egon. 3.9. irudiko energia-diagraman ikusten den moduan, funtsezko egoeraren eta lehen hiru egoera eszitatuen ($S_1$, $S_2$ eta $T_1$) continuum-a energia berberarekin hasten da: $E = 494$ kJ; energia hori, aipatutako edozein egoeratan dagoen $O_2$ molekularen disoziazioa gertatzeko behar den atalase-energia da. $O_2$-aren disoziazioa $T_2$-tik gertatu ahal izango da, bai $^3\Pi_u$-tik, $E \approx 636$ kJ-eko energian gertatzen den gurutze baten kausaz:

$$T_2 \xrightarrow{\text{GURUTZE}} {}^3\Pi_u$$

bai Schumann-Runge sistemaren continuum-a atzematen denean ($E$ = 684 kJ).

$T_0$-tik, $S_1$-etik, $S_2$-tik, $T_1$-etik eta ${}^3\Pi_u$-tik sortutako O atomoen energia eta $T_2$-tik sortutakoena desberdinak dira. Zehazki, azken horiek energia gehiago edukiko dute, hots, zentzu batean aurrekoak ez bezalakoak izango dira, labilagoak izango dira.

Hain zuzen, behe-mailetatik etorritako O atomoak funtsezko egoeran dauden atomoak diren artean:

$$O_2 (T_0, S_1, S_2, T_1, {}^3\Pi_u) \rightarrow O ({}^3P) + O ({}^3P)$$

$T_2$-tik gertatzen den fotolisiak zera eragiten du:

$$O_2 (T_2) \rightarrow O ({}^3P) + O ({}^1D)$$

eta, argi dago, O atomo energetikoagoak lortzeak energia handiagoa eskatzen du. 3.3. taulan ematen dira O atomoak sortzeko —bai funtsezko egoeran, bai egoera eszitatuan— behar diren atalase-energiak (kJ · $mol^{-1}$) edo atalaseko uhin-luzerak.

**3.3. taula. Atalase-balioak, $O_2$-aren fotolisiz O-a lortzeko[a].**

| Lortutako atomoak | $E_{atalase}$, kJ $mol^{-1}$ | $\lambda_{atalase}$, nm |
|---|---|---|
| O ($^3$P) + O ($^3$P) | 494 | 242,3 |
| O ($^3$P) + O ($^1$D) | 683 | 175 |
| O ($^1$D) + O ($^1$D) | 873 | 137 |
| O ($^3$P) + O ($^1$S) | 906 | 132 |
| O ($^3$P) + O ($^1$S) | 1088 | 110 |

[a] NASA, 17. Ebal.†[5]

5. † IUPACek agindu zion azpibatzorde bati (IUPAC subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, gaur egun ondoko kide hauekin osatuta dagoena: M. Ammann, R. Atkinson, R. A. Cox, J. Crowley, R. Hynes, M. E. Jenkin, W. Mellouki, M. J. Rossi, J. Troe eta T. Wallington; ondoko kide elkartuekin: G. Carver, B. Cox eta H. Barjat; eta ondoko kide emerituekin: D. L. Baulch eta J. A. Kerr) erreakzio atmosferikoen zinetikaren eta fotokimikaren ebaluazio kritikoa egitea. Azpibatzordea datuak berrikusten eta gaurkotzen aritu izan da, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**, 295 (1980) aldizkarian lehen aldiz argitaratuak izan zirenetik hona. Ostean egindako berrikuspenak, gehigarri moduan editatuak, ondoko hauek izan dira:

I. gehigarria: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, 327 (1982);
II. gehigarria: *ibid*., **13**, 1125 (1984);
III. gehigarria: *ibid*., **18**, 881 (1989);
IV. gehigarria: *ibid*., **21**, 1125 (1992);
V. gehigarria: *ibid*., **26**, 521 (1997);
VI. gehigarria: *ibid*., **26**, 1329 (1997);
VII. gehigarria: *ibid*., **28**, 191 (1999);
VIII. gehigarria: *ibid*., **29**, 167 (2000).

### *3.6. ATMOSFERAKO BESTE OSAGAI BATZUEN ABSORTZIOA ETA FOTOKIMIKA*

Atal honetan ozonoaren, $O_3$, eta nitrogeno dioxidoaren, $NO_2$, azterketa labur bat egingo da, konposatu bitzuok, eta beraien fotolisiaren produktuek, troposferaren eta estratosferaren kimiketan duten garrantziagatik. 3.11. irudian $O_3$-aren absortzio-espektroa ematen da. Ikusten denez, 200 nm eta 300 nm artean bortizki absorbatzen du (Hartley bandak), eta $O_3$-ak eragindako erradiazioaren absortzio bortitz hori da, hain zuzen, uhin-luzera baxuko erradiazioa troposferaraino iristea mugatzen duena. 300-360 tarteko eta intentsitate baxuagoko erradiazioa ere absorbatu egiten du (Huggins bandak) eta ikusgaian ere (Chapuis bandak, 400-800 nm artekoak), azken horiek troposferan banda garrantzitsuak direnak.

---

Geroago, azpibatzordeak 5 liburuki editatu ditu, ondoko hauen datuekin:

I. liburukia: "Ondoko espezie hauen erreakzioak: Ox, HOx, NOx eta SOx", *Atm. Chem. Phys.,* **4**, 1461 (2004).

II. liburukia: "Espezie organikoen erreakzioak", *Atm. Chem. Phys*., **6**, 3.625 (2006).

III. liburukia: "Espezie halogeno ez-organikoak", *Atm. Chem. Phys*., **7**, 981 (2007).

IV. liburukia: "Espezie halogeno organikoak", *Atm. Chem. Phys*., **8**, 4.141 (2008).

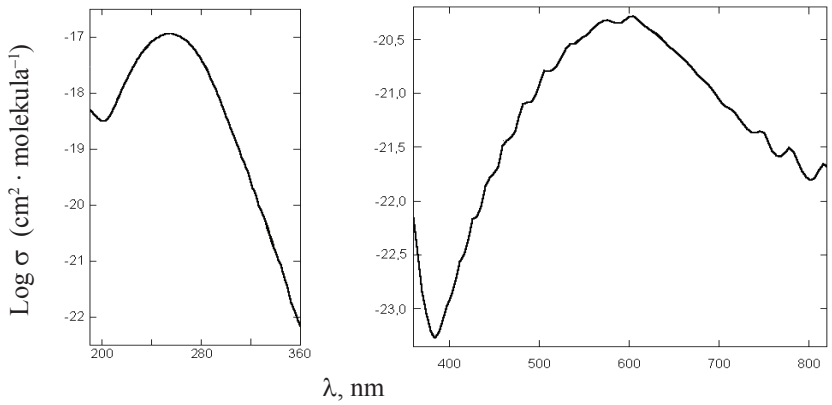
V. liburukia: "Erreakzio heterogeneoak substratu solidoen gainean", *Atm. Chem. Phys*., **10**, 9.059 (2010).

Era berean, azpibatzordea publikatuz doa, bai aurretik argitaratutako datuen berrikuspenak eta gaurkotzeak, eta bai erreakzio berrien datuak ere. Zenbait kasutan, balio bibliografikoen ebaluazio kritikoa egin ondoren, hobetsitako balioa adierazten dute. Liburu honetan zehar, azpibatzordeak gomendatutako balioak dauzkagun guztietan, horiek izango dira adieraziko direnak. Soilik datu berriagoak daudenean, eta behar bezala kontrastatuak, orduan azken horiek emango dira. Azpibatzordearen erreferentziak era sinplifikatuan adieraziko dira: IUPAC, zenb. Gehig., edo IUPAC, zenb. Libur., edo IUPAC, datu gaurk.

Gainera, NASAk ere 1977an sortu zuen Adituen Panel bat, Datu Zinetikoak eta Fotokimikoak tabulatzeko helburuarekin, datuok Ikerketa Atmosferikoetan erabiltzeko. Panel horretan ondoko hauek hartzen dute parte: S. P. Sander, J. P. D. Abbatt, J. R. Barker, J. B. Burkholder, D. M. Golden, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, G. K. Mootgart, P. H. Whine, R. E. Huie, eta V. L. Orkin-ek. Haien lehen argitalpenetik hona, gutxienez hamasei ondorengo ebaluazio egin dira. Azkenengo ebaluazioak ondoko hauek izan dira:

12. Ebaluazioa, JPL Publication 97-4, 1997.
13. Ebaluazioa, JPL Publication 00-3, 2000.
14. Ebaluazioa, JPL Publication 02-25, 2003.
15. Ebaluazioa, JPL Publication 06-2, 2006.
16. Ebaluazioa, JPL Publication 09-31, 2007.
17. Ebaluazioa, JPL 10-6, 2011.

JLP: Jet Propulsion Laboratory, NASA, Pasadena, Ca. NASAren erreferentziak, era sinplifikatuan, honela adieraziko dira: NASA, Zenb., Ebal.




**3.11. irudia. $O_3$-ak eragindako estratosferako eta troposferako erradiazioaren absortzioa (Lan propioa, datuak: NASA 15. Ebal.).**

$O_3$-aren fotolisiak $O_2$-a eta O-a sortzen ditu:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \qquad (3.11)$$

eta, absorbatutako erradiazioaren energiaren arabera, halakoxea izango da erreakzioaren zatikiena, 3.4. taulak erakusten duen moduan, non adierazten baita zein den atalase-energia $O_2$-a eta O-a egoera elektroniko desberdinetan lortzeko.

**3.4. taula. Atalaseko uhin-luzerak $O_3$-aren fotolisiaren produktu desberdinak lortzeko.**

| O atomoaren egoera elektronikoa | $O_2$ molekularraren egoera elektronikoa | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $^3\Sigma^-_g$ | $^1\Delta_g$ | $^1\Sigma^+_g$ | $^3\Sigma^+_u$ | $^3\Sigma^-_u$ |
| $^3P$ | 1180 | 611 | 463 | 230 | 173 |
| $^1D$ | 411 | 310 | 266 | 168 | 136 |
| $^1S$ | 237 | 200 | 180 | 128 | 109 |

Taulako balioek erakutsi egiten dute nola den posible troposferan $O(^1D)$-aren formazioa, batez ere Hartley eskualdeko absortziotik gertatzen denean:

$$O_3 + h\nu\ (\approx 300\ \text{nm}) \rightarrow O\ (^1D) + O_2\ (^1\Delta_g) \qquad (3.12)$$

eta adierazitako prozesu horren etekin kuantiko maximoa (unitatearen oso hurbila dena) lortzen da, preseski, uhin-luzera horretan. Hurrengo kapituluetan ikusiko denez, O ($^1D$) eszitatuak aparteko garrantzia du hidroxilo erradikalen ($OH^\bullet$) formazioan. Haren formazioa uhin-luzera luzeagoetan soilik ahal izango zen posible ondoko prozesu honen bidez:

$$O_3 + h\ \nu\ \ (\lambda > 300\ \text{nm}) \rightarrow O(^1D) + O_2(^3\Sigma^-_g)$$

edo/eta $O_3$ molekula barne-eszitatuen fotolisiz. Lehen prozesua spinaren selekzio-arauak galarazita dago eta, horregatik, historikoki, prozesu biotatik ekoitzitako $O(^1D)$-a arbuiagarria dela kontsideratu izan da. Hala ere, 90eko hamarkadan hasitako fotolisiaren zatikiekin egindako ikerketek zera erakutsi dute, $O(^1D)$-aren formazioaren etekin kuantikoek buztan behagarri bat dutela 300 nm-tik gora; zehatzago esanda, 340 nm-raino luzatzen da, eta haren magnitudea tenperaturaren menpekoa da. Buztan horren presentzia aipatutako bi kanalei egozten zaie, hots, bibrazionalki eszitatutako ozono-espezieen disozioazioaren kanalari, eta «spin galarazitako»aren kanalari (azken kasu honen antzekoa da $O_2$-aren espektroetan jadanik komentatutakoa). $O(^1D)$-aren formazioaren handiagotzeak garrantzitsuak dira troposferako kimikan (Ravishankara *et al.,* 1998), zeren eta OH erradilaken ekoizpenaren gainean eragiten baitu, eta, beraz, kontaminatzaileentzat usu onartutako bizitza-denbora atmosferikoen gainean.

$NO_2$-aren gainean, zera esan daiteke, era nabarian absorbatu egiten duela estratosferako eta troposferako uhin-luzeretan, 3.12. irudiko absortzio-espektroak adierazten duen moduan.

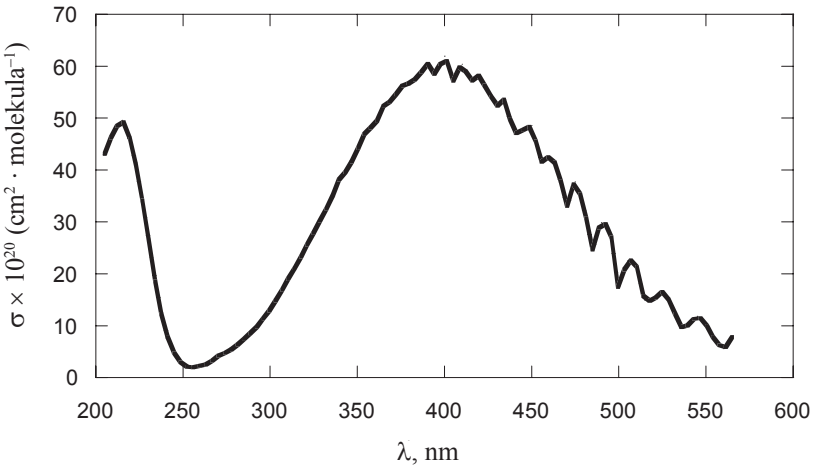
Bigarren kasuan, $NO_2$*-arentzat, bi bide agertzen dira:

$$NO_2 + h\nu\ (\lambda \leq 420\ \text{nm}) \rightarrow NO_2^* \begin{cases} \nearrow\ NO + O \\ \searrow\ + O_2\ (T_0) \\ \searrow\ NO_2 + O_2\ (S_1) \end{cases} \qquad (3.13)$$

eta bi bideok hauek dira, bata, fotolisia pairatzen du, eta lortzen diren zatikiak 3.5. taulan erakusten diren egoera elektronikoetan agertzen dira, eta bestea, $O_2$ atmosferikoari egindako energia-transferentziaren bidez desaktibatu egiten da, eta $O_2$-a, bere aldetik, lehen singleteraino eszitatu egiten da, (3.7)-an aditzera eman zenez. Bi desaktibazio-prozesu horien etekin kuantikoak 3.6. taulan erakusten dira, eta adierazi egiten dute fotolisia dela $NO_2$*-aren desaktibazio-iturri nagusia: prozesu garrantzitsua berau, zeren bidea ematen baitio ozonoaren formazio antropogenikoaren iturri bakarrari:

$$O + O_2 \xrightarrow{M} O_3 \qquad (3.14)$$

edo/eta $OH^{\bullet}$-aren formazioari, $O(^1D)$-aren bidez, hurrengo atalean ikusiko den moduan.




**3.12. irudia. $NO_2$-aren absortzio-espektroa (IUPAC, Supl. VI).**

**3.5. taula. Atalaseko uhin-luzerak (nm) $NO_2$-aren fotolisiaren produktu desberdinak lortzeko.**

| NO molekularen egoera elektronikoa | O atomoaren egoera elektronikoa | | |
|---|---|---|---|
| | $^3P$ | $^1D$ | $^1S$ |
| $X^2\Pi$ | 397,8 | 243,9 | 169,7 |
| $A^2\Sigma^+$ | 144,2 | 117,4 | 97 |

**3.6. taula. $NO_2$-aren fotolisiaren etekin kuantikoak[a].**

| λ, nm | $\Phi_{\text{fotolisia}}$ | λ, nm | $\Phi_{\text{fotolisia}}$ |
|---|---|---|---|
| 300–390 | 1,00 | 408 | 0,22 |
| 399 | 0,95 | 410 | 0,15 |
| 400 | 0,88 | 413 | 0,09 |
| 401 | 0,75 | 415 | 0,06 |
| 403 | 0,53 | 418 | 0,03 |
| 405 | 0,37 | 420 | 0,02 |

[a] NASA, 17. Ebal.

## *3.7.* OH• *ETA* $HO_2$• *ERRADIKALEN ITURRI FOTOLITIKOAK*

Troposferako kimikarako ondoko erradikal hauek duten garrantziaren iradokizuna ez zen abiatu 70eko hamarkadako azken urteetaraino: alkilo erradikalak (R•), peroxo erradikalak ($RO_2$•), alkoxi erradikalak (RO•), eta, batez ere, hidroxilo (HO•) eta hidroperoxilo ($HO_2$•) erradilakak, eta haiei, jadanik 80ko hamarkadan, gehitu egin

behar zitzaien nitrato erradikala ($NO_3^\bullet$). Orduan NO-tan erlatiboki garbiak ziren atmosferetako NO-aren oxidazioa $NO_2$-raino azaldu ahal izan zen:

$$OH^\bullet + CO \rightarrow H + CO_2 \quad (3.15)$$

$$H + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet \quad (3.16)$$

$$HO_2^\bullet + NO \rightarrow OH^\bullet + NO_2 \quad (3.17)$$

Ikusten denez, kate-mekanismo bat da, non $OH^\bullet$ eta $HO_2^\bullet$ espezieak garraiatzaileak diren, eta geroago ikus izan zen mekanismo hori heda zitekeela atmosfera kontaminatuetara, baina atmosfera horietan hidrokarburoak dira goiko mekanismoan CO-aren papera jokatzen dutenak. Goiko kate-erreakzioaren bukaera ondoko erreakzioen modukoen bidez gerta daiteke:

$$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (3.18)$$

$$RO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow ROOH + O_2 \quad (3.19)$$

$$OH^\bullet + NO_2 \xrightarrow{M} HNO_3 \quad (3.20)$$

(3.15)-(3.17) prozesuen balantzea, era honetan idatz daiteke:

$$CO + O_2 + NO \rightarrow CO_2 + NO_2$$

Edo, era orokorrago batean, (3.13)-(3.17) prozesuen balantzea honela idatz daiteke:

$$CO + 2\,O_2 + h\nu \rightarrow CO_2 + O_3$$

eta balantze horrek kontaminatzaileen oxidazio atmosferikoaren portaera bat argitzen du, jadanik (3.1)-ean erdikus zitekeena, eta ondoko ezaugarri nabariak dituena

*i*. Ez dira erradikal primarioak xahutu ($OH^\bullet$ eta $HO_2^\bullet$ erradikalak interkonbertsio-prozesuetan birsortu egiten dira).

*ii*. Nitrogenoaren oxidoek parte hartzen dute.

*iii*. Ozonoa, kontaminatzaile sekundarioa, sortu da.

Beste era batera esanda, NO-a kantitate nahikoan presente dagoen guztietan, $HO_2^\bullet$-aren iturriak, $OH^\bullet$-aren iturriak ere badira. Azken horretatik hasita, $OH^\bullet$-a da troposferako espezie «garbitzaile»rik garrantzitsuena, hango kimika konplexuan giltza izanik. Haren garrantzia, daukan erreaktibitate altuagatik dator, eta, hala ere, kontzentrazio hautemangarrietan mantentzen da, zeren birsortu egiten baita garraiatzaile gisan parte hartzen dueneko zenbait kate-prozesutan, (3.15)-(3.17) erreakzioetan ikusi den moduan. $OH^\bullet$-aren formazioaren iturri primario nagusiak fotolitikoak dira, hain zuzen ondokoak:

i.- Ozonoaren fotolisia:

$$O_3 + h\nu \ \ (\lambda < 320\text{nm}) \xrightarrow{j(O_3)} O_2(S_1) + O(^1D) \qquad (3.21)$$

fotolisi horretan oxigeno atomiko eszitatua sortzen da, gero prozesu konpetitiboetan desaktibatzen dena, bai inguruan dauden $N_2$ eta $O_2$ molekula ugariekin:

$$O(^1D) + M \xrightarrow{k_{22}} O(^3P) + M; \quad M = N_2, O_2 \qquad (3.22)$$

bai ur-lurrunarekin erreakzionatuz, $OH^\bullet$-a formatuz :

$$O(^1D) + H_2O \xrightarrow{k_{23}} 2\ OH^\bullet \qquad (3.23)$$

(3.21)-(3.23) erreakzioak bizkorrak dira. Egoera estazionarioaren baldintza $O(^1D)$ tarteko espezieari aplikatuz, erradikalen formazio-abiadurarentzat ondoko ekuazioa lortzen da:

$$\frac{d[OH^\bullet]}{dt} = 2\, j(O_3)[O_3]\frac{k_{23}[H_2O]}{k_{22}[M] + k_{23}[H_2O]} \qquad (3.24)$$

Ikusten denez, berdintzako bigarren atala, atmosferan dagoen ur-kontzentrazioarekin aldatu egiten da. Goiko prozesu horietako $OH^\bullet$-aren etekina, % 20 ingurukoa da, formatu den $O(^1D)$ atomo bakoitzeko.

ii. Azido nitrosoaren eta azido nitrikoaren fotolisiak

$$HONO + h\nu\ (\lambda < 400\ \text{nm}) \xrightarrow{j(HONO)} OH^\bullet + NO \qquad (3.25)$$

$$HNO_3 + h\nu(\lambda < 350\ \text{nm}) \xrightarrow{j(HNO_3)} NO_2 + OH^\bullet \qquad (3.26)$$

iii. Ur oxigenatuaren fotolisia

$$H_2O_2 + h\nu\ (\lambda < 360\ \text{nm}) \xrightarrow{j(H_2O_2)} 2\ OH^\bullet \qquad (3.27)$$

eta $H_2O_2$-a eratu egiten da hidroperoxilo erradilaken konbinazioz, (3.18)-an ikusi den moduan.

Nahiz eta izatez fotolitikoak ez izan, $OH^\bullet$ erradikalak formatu egin daitezke alkenoen oxidazio-erreakzioen azpiproduktu gisan —alkenook naturalak zein antropogenikoak izan daitezke—, baita hidroperoxilo erradikalaren konbertsioz ere, (3.17) erreakzioaren bidez, zeina, aipatu den moduan, giltza-erreakzioa baita $HO_2^\bullet \leftrightarrow OH^\bullet$ interkonbertsioan.

$OH^{\bullet}$-aren iturri desberdinen garrantzi erlatiboa ondoko faktoreen pean dago: egunaren gaueko edo eguneko orduak, eta lehen gaien kontzentrazioak: NO, $NO_2$, $O_3$, eta abar. Ondoko adibideak argitzen du $OH^{\bullet}$-aren formazioan iturri fotolitiko desberdinek duten garrantzi erlatiboa.

***3.1. adibidea***

*$OH^{\bullet}$-aren formazio fotolitikoaren iturri desberdinen erkaketa, lurzoruaren mailan, 25 °C-an eta % 50eko hezetasun erlatiboarekin, eguerdian. (3.22) eta (3.23) erreakzioetako abiadura-koefizienteen balioak eta (3.21) eta (3.25)-(3.27) fotolisietako konstanteak ondoren ematen den taulan laburbiltzen dira. Taula berean ematen dira, halaber, espezie fotolizagarrien kontzentrazioak. Balio horiek guztiek iruzkin bat merezi dute.*

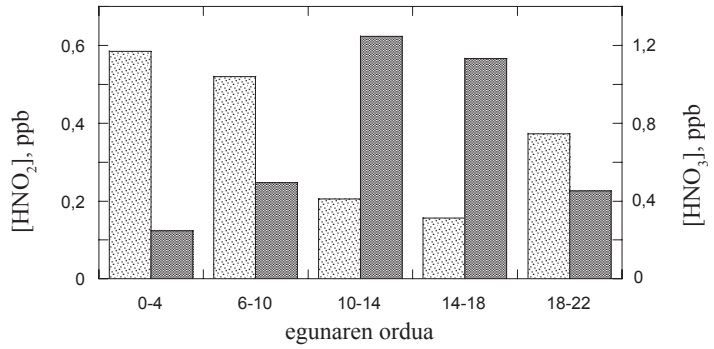
*a.- Fotolisiaren konstanteen balioen gainean*

Taulan ematen den $k_{22}$-ren balioa, M = $N_2$ eta M = $O_2$ direnean lortzen diren balioen batez bestekoa da, atmosferan dauzkaten kontzentrazioak kontuan izanda —horiek 1.1. taulan eman dira—. Zehazki, konstante horien balioak hauek dira: $k_{22}$ (M = $N_2$) = $2{,}6 \times 10^{-11}$ eta $k_{22}$ (M = $O_2$) = $4{,}0 \times 10^{-11}$ $cm^3 \cdot molekula^{-1} \cdot s^{-1}$.

*b.- Erreaktiboen kontzentrazioen balioen gainean*

1.- Ozonoaren kontzentrazioa, jadanik 1.5. irudian ikusi zena, altueraren funtzioa da: itsas mailan eta aire ez-kontaminatuan, 1.1. taularen arabera, 20 ppb da. Atmosfera kontaminatuetan, inguru urbanoetan, 3.1. irudian ikusi zenez, kontzentrazioaren balioa maximoa da egunaren ordu zentraletan, eta haren maila 100-400 ppb-raino irits daiteke. Era moderatuan kontaminatutako inguruetan, 65 ppb-ko batez besteko kontzentrazioak, eguerdian, ohikoak izan daitezke.

2.- $HO_2N$-ari eta $HO_3N$-ari dagokienez, esan behar da neurtzeko zailak direla. Biek ziklo anualak eta diurnoak dituzte, baina alderantzizkoak. Lehendabizikoarekin, kontzentrazioaren maximoak neguan eta egunsentian lortzen dira. Bigarrenarekin, udan eta eguerdian, eta ez da diferentzia hautemangarririk aurkitzen landa-inguruetako, inguru urbanoetako edo inguru suburbanoetako balioetan. Atxikitako irudian erakusten da bion kontzentrazioen bilakaera diurnoa, landa-inguruko Alemaniako herri batean. Irudiko datuak (Zimmerling eta Dämmgen, 2000) erreferentziatik egokitu dira. Kalkuluak egiteko helburuarekin eta kontuan hartuta irudian ikusten den eguerdiko bi kontaminatzaileen kontzentrazioen arteko erlazioa, $HNO_2$-arentzat 0,2 ppb-ko kontzentrazioa hartu da, eta 1,0 ppb-koa $HNO_3$-arentzat, hau da, era moderatuan kontaminatuta dauden inguruei dagozkien gutxi gorabeherako batez besteko balioak (Legge, 1988).




**3.13. irudia. HONO-aren eta $HONO_2$-aren kontzentrazioen aldakuntza, egunaren orduen arabera (Zimmerling eta Dämmgen, 2000).**

3.- $H_2O_2$-aren kontzentrazioak altuerarekin eta urtaroarekin aldatzen dira. Haren kontzentrazioaren balio maximoak muga-geruzaren goi-atalean behatzen dira, eta progresiboki gutxituz doaz, balio minimoak lurzoruaren hurbilean lortuz. Batez besteko balioak, AEBko ipar-ekialdean eta ekainean, 2 eta 4 ppb artean daude, balio minimoak neguan dira: 0,2 ppb; eta balio maximoak, udan: 6,7 ppb. Taulan hartu den balioa, $[H_2O_2] = 3$ ppb izan da.

*c.- Kalkuluak*

Hezetasun erlatiboa % 50ekoa bada, horrek suposatzen du atmosferako uraren presio partziala ondoko hau dela: 0,50 × 23,76 = 11,88 torr, eta 1 atm-erainoko enparau presioa beste osagai atmosferikoek egingo dute. Haien artean, ($M = N_2 + O_2$) delakoaren kontribuzioa, 1.1. taularen arabera, urik gabe (atmosfera sikua), % 99,03 da, eta presio osoaren haren kontribuzioa hau izango da: (760 – 11,88) × 0,9903 = 741,87 torr. Kontuan hartuta presio partzialen eta kontzentrazio molarren arteko proportzionaltasuna, (3.24)-ren bigarren ataleko frakzioaren balioa hau izango litzateke:

$$\frac{k_{23}[H_2O]}{k_{22}[M]+k_{23}[H_2O]} = \frac{2{,}2\times10^{-10}\times11{,}88}{2{,}9\times10^{-11}\times741{,}87+2{,}2\times10^{-10}\times11{,}88} = 0{,}108$$

Hau da, fotolizatzen diren $O_3$ molekula guztietatik, soilik % 10,8k ematen du $OH^\bullet$ bat; etekina, molekulaz molekula, % 21ekoa da, gutxi gorabehera. Hezetasuna handiagotzen bada, magnitude horiek handiagotu egiten dira, noski, eta saturazioan (hezetasuna % 100ekoa) tenperatura horretarako molekulaz molekulako etekinaren balio maximoa hau litzateke: $\frac{OH^\bullet}{O_3} \approx \frac{40}{100}$.

**3.7. taula. $OH^{\bullet}$-aren formazioaren prozesu fotolitikoen erkaketa.**

| Prozesua | Abiadura-koefizienteak | [Erreaktiboak] | $d[OH]/dt$, ppb/s |
|---|---|---|---|
| (3.22) | $k_{22} = 2{,}9\times10^{-11}\,cm^3\,molekula^{-1}s^{-1}$ (NASA., 12. Ebal.) | | |
| (3.23) | $k_{23} = 2{,}2\times10^{-10}\,cm^3\,molekula^{-1}s^{-1}$ (NASA, 12. Ebal.) | | |
| (3.21) | $2{,}1\times10^{-5}\,s^{-1}$ (Derwent, 1999)<br>$j(21) = 3{,}7\times10^{-4}\,s^{-1}$ (Seinfeld, 1999) | $[O_3] = 65$ ppb (UK PORG, 1993) | $2{,}9\times10^{-4}$<br>$5{,}2\times10^{-3}$ |
| (3.25) | $j(25) = 1{,}3\times10^{-3}s^{-1}$ (Calvert et al., 1994) | $[HNO_2] = 0{,}2$ ppb (Legge, 1988) | $2{,}6\times10^{-4}$ |
| (3.26) | $j(26) = 5{,}4\times10^{-7}s^{-1}$ (Derwent, 1999) | $[HNO_3] = 1{,}0$ ppb (Legge, 1988) | $0{,}6\times10^{-6}$ |
| (3.27) | $j(27) = 6{,}6\times10^{-6}s^{-1}$ (Derwent, 1999) | $[H_2O_2] = 3{,}0$ ppb | $4{,}0\times10^{-5}$ |

(Derwent, 1999). Baldintzak: uztailak 1; eguerdia, 53° N, hodei gabe, albedoa lurra, eta ozonoa, 350 DU (Dobson Unitateak, ikus 8. kapitulua).
(Seinfeld, 1999). Baldintzak: eguerdia.
(Calvert *et al.,* 1994). Baldintzak: eguzki-angelua, 40°.

$HNO_3$-a —atmosfera kontaminatuetako bukaera-produktu garrantzitsuena—, troposferan ez da munta handikoa erradikalen iturri gisan (Ehhalt, 1999). Egunsentian, badirudi HONO-a litzatekeela $OH^{\bullet}$ erradikalen prekurtsore nagusia, eta, egunean zehar, paper nagusi hori $O_3$-ari utziko dio, eta hori guztiori haien kontzentrazioen bilakaeraren arabera, 3.1. irudian eta aurreko adibideko irudian ikus daitezkeenak. Halaber, atmosfera kontaminatuetan, egunaren ordu zentraletan garrantzitsua da formaldehidoaren fotolisitik datorren $OH^{\bullet}$-aren ekoizpena, *via* $HO_2^{\bullet}$, formaldehidoaren substantzia prekurtsoreen kontzentrazioaren bilakaeraren arabera, hala nola hidrokarburoena (ikus berriro 3.1 irudia). Atmosfera garbietan, hidrokarburoen eta nitrogenoaren oxidoen kontzentrazioak baxuak direnean, ozonoaren fotolisia da $OH^{\bullet}$ erradikalen formaziorako iturri primarioa.

$OH^{\bullet}$-aren kontzentrazio atmosferikoen neurketa zuzenak zailak diren arren (Laserrez Induzituriko Fluoreszentzia —LIF— edo Absortzio Optiko Diferentzialaren bidezko Espektrometria UV-Vis —UV-Visible DOAS— erabiliz), azken urteotan bibliografia zientifikoan ugarituz joan dira inguru desberdinetarako lortutako emaitzak. $OH^{\bullet}$-aren prekurtsore batzuekin edo/eta oxidatzeko diren produktuekin gertatzen den moduan, $OH^{\bullet}$-aren kontzentrazioak egunaren orduekin, latitudearekin, altitudearekin eta urtaroarekin aldatzen dira. Zeroraino jausten dira

gauaren ordu zentraletan, eta kontzentrazio maximoak eguerdian, udan eta ekuatorean iristen dira, erradiazioaren eta ur-lurrunaren eskuragarritasunaren arabera ((3.21) eta (3.22) erreakzioak). Halaber, badirudi ezen, nahiz eta kontzentrazioa latitudearekin gutxituz joan, kontzentrazioak % 15±10 batean handiagoak direla konbergentzia intertropikaleko zonaren hegoaldera (Montzka *et al.,* 2000), eta badirudi ere kontinenteen gainean handiagoa dela ozeanoen gainean baino (azken kasu horretan, jatorri naturaleko eta antropogenikoko hidrokarburo prekurtsore gutxiago (Seinfeld, 1999)); eta handiagoak direla troposferako altueretan estratosferakoetan baino (gutxi gorabehera, 20 km-ko altueran, kontzentrazioa zera da, 3 km eta 20 km arteko batez besteko kontzentrazioen erdia (Wennberg *et al.,* 1998))[6].

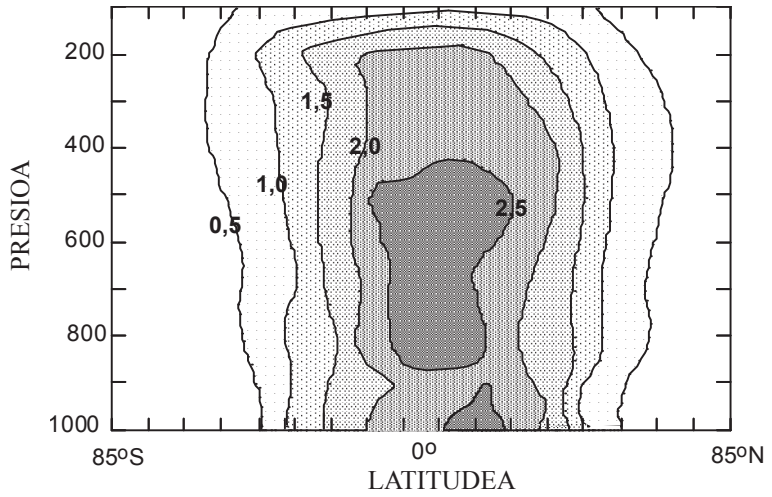
Ipar hemisferioan eta latitude ertainetan, lurzoruaren mailan eta udako hiletan eginiko neurketa zuzenek erakusten dute eguerdian direla balio maximoak, 2 eta $10 \times 10^6$ molekula $cm^{-3}$ artekoak direnak (0,08 – 0,4 ppt) (Atkinson *et al.,* 1999). Batez besteko kontzentrazio diario globala, atmosferako muga-geruzan urte osorako batezbestekoa eginez, hogeita lau orduko periodoetan, $1,0 \times 10^6$ molekula $cm^{-3}$-tan estimatzen da (Atkinson, 2000) eta hori izango da kontaminatzaile desberdinen bizitza-denborak, OH-aren aurrean, kalkulatzeko erabiliko dena. 3.14. irudian ematen da Crutzen-ek kalkulatutako kontzentrazioaren bariazioa latitudearekiko eta altuerarekiko, Mainz-en ereduaren bidez (Crutzen, 1998). Isolerroen zenbakiek adierazten dute molekula milioiak zentimetro kubiko bakoitzeko ($10^6$ molekula $cm^{-3}$). Nahiz eta teorikoak izan, eta hein batean metodo ez-zuzenen bidez balidatuak egon, badirudi grafiko horren emaitzak ez datozela bat gorago aipatu diren kontzentrazio hemisferikoen diferentziarekin.

$HO_2^{\bullet}$-aren iturriei dagokienez, nagusia iturri fotolitikoa da:

*a*.- Formaldehidoaren fotolisia, ondoko erreakzio hauen bidez:

$$HCOH + h\nu \rightarrow H + HCO^{\bullet} \qquad (3.28)$$

6. Hemisferioen banaketa adierazteko bi modu daude. Bata, geometrikoa, zeinaren arabera banaketa-lerroa ekuatorea izango baita, eta bestea, naturala, zeinaren arabera hemisferioen arteko muga nahastearen hesi naturala baita, hots, konbergentzia intertropikaleko zona, gutxi gorabehera 8° N-3an kokatua. Lehen kasuan, bi hemisferioen tamaina berdina da; bigarrenean, Hego hemisferioa zabalagoa da, 8° N eta 90° S artean baitago, eta masa-balantzea, bigarren kasu horretan, globo osoaren kontzentrazio homogeneoetarako % 22 handiagoa da banaketa geometrikotik lortzen den erresultantea baino.




**3.14. irudia. OH-aren kontzentrazioaren aldakuntza latitudearekin eta atmosferaren altuerarekin, eredu baten bidez kalkulatua (Crutzen, 1998).**

$$H + O_2 \xrightarrow{M} HO_2^{\bullet} \qquad (3.29)$$

$$HCO^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + CO \qquad (3.30)$$

eta erreakzio horiek jeneralizatu egin daitezke, jeneralizazioa era honetan ulertuta: H-a edo $HCO^{\bullet}$-a ekoizten duen edozein prozesu, $HO_2^{\bullet}$-aren formazio troposferikoaren iturri bilaka daiteke, (3.16)-an erakutsi zen moduan.

*b*.- $O_2$-aren eta alkoxi erradikalen arteko erreakzioa:

$$RCH_2O^{\bullet} + O_2 \rightarrow RHCO + HO_2^{\bullet} \qquad (3.31)$$

*c*.- Harrigarria dirudien arren, gau-orduetan $HO_2^{\bullet}$ erradikalen kontzentrazioa ez da zeroraino jaisten. Gaur eguneko ustea zera da, ordu horietan, $NO_x$-aren eta hidrokarburoen arteko erreakzioek $HO_2^{\bullet}$ erradikalak sortzen dituztela, baina erreakzioen sekuentziak, korapilatsuak izanik, ez dira aipatuko hemen.

*d*.- Azido peroxinitrikoaren deskonposaketa:

$$HO_2NO_2 + M \rightleftarrows HO_2^{\bullet} + NO_2 + M \qquad (3.32)$$

oreka hori, tenperaturaren bortizki menpekoa da.

$HO_2^{\bullet}$ erradikalaren troposferako kontzentrazioak, $OH^{\bullet}$ erradikalenak baino handiagoak dira bi magnitude-ordenatan, eta kontzentrazioen bilakaera, fotolisi-prozesuetatik eratorritako espezietatik espero daitekeena da: kontzentrazioaren

balio maximoak eguerdi aldera ematen dira, (1-10) × $10^8$ molekula $cm^{-3}$, eta minimo nokturnoak (1-10) × $10^6$ molekula $cm^{-3}$-ko ordenakoak, eta ez dago diferentzia handirik neurketa horiek zein inguru motatan egiten diren aztertzen denean (Seinfeld, 1999), eta balioak arinki altuagoak dira Ipar Atlantikoko itsas inguru urrunetan, Hegokoekiko (Wallington eta Nielsen, 1997). Erradikal honekiko bizitza-denboraren kalkuluak egiten direnerako, hartuko den balioa 1,2 × $10^8$ molekula $cm^{-3}$ izango da, Ipar Mendebaldeko Europan, kontaminazio moderatuetako baldintzetan, muga-geruzaren kontzentrazio estazionario ohikoa dena (Derwent, 1996b).

Bukatzeko, gorago aipatu denez, 80ko hamarkada arte ez zen aurkitu nitrato erradikalek duten paper oxidatzaile nagusia, eta hau gaueko orduetan hidroxilo erradikalaren ordezkoa izaterainokoa. Nitrato erradikalen formazioa ez da fotolitikoa; haien lehen gaia $NO_x$-ak dira, ondoko erreakzioen arabera:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (3.33)$$

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \qquad (3.34)$$

Nitrato erradikalen existentzia trantsitorioa da, eta gauez soilik, zeren eta, argiaren presentzian, berehala fotolizatzen dira, $NO_x$-ak birsortuz:

$$NO_3 + h\nu \ (\lambda < 712 \text{ nm}) \rightarrow NO + O_2(S_2) \qquad (3.35)$$

$$NO_3 + h\nu \ (\lambda < 587 \text{ nm}) \rightarrow NO_2 + O(^3P) \qquad (3.36)$$

$NO_3$-aren kontzentrazioak mugatuta daude haren lehen gaien kausaz eta ondoko erreakzio bizkorraren kausaz:

$$NO_3 + NO \rightarrow 2\,NO_2 \qquad (3.37)$$

eta ondoko orekaren kausaz:

$$NO_3 + NO_2 + M \rightleftarrows N_2O_5 + M \qquad (3.38)$$

Itsas inguru urrunetan, non $NO_x$-en kontzentrazioaren mailak arras baxuak diren, $NO_3$-aren batez besteko balio nokturnoak $10^8$ molekula $cm^{-3}$-ko ordenaren ingurukoak izan daitezke, eta eskualde kontinentaletan, gauez eta lurzoruaren mailan, $10^{10}$ molekula $cm^{-3}$ izateraino irits daiteke (Atkinson *et al.,* 1999), eta proposaturiko batez besteko balio globala, gaueko hamabi orduetan zehar, 5 × $10^8$ molekula $cm^{-3}$ izan da (Wallington eta Nielsen, 1999, eta Atkinson *et al.,* 1999); balio hori izango da bizitza-denbora batez bestekoak determinatzeko erabiliko dena. 3.8. taulan osatzen dira datu zinetikoak, jadanik OH erradikalentzat 3.7. taulan hasitakoak, $HO_2^{\bullet}$ eta $NO_3$ erradikal primarioen formazioa erregulatzen dutenak.

**3.8. taula. Abiadura-konstanteak, muga-geruzan 298 K-ean gertatzen diren eta $HO_2^\bullet$ eta $NO_3^\bullet$ erradikalen formazioa erregulatzen duten zenbait prozesurenak.**

| **$HO_2$-arekin erlazionatutako prozesuak** | | **$NO_3$-arekin erlazionatutako prozesuak** | |
|---|---|---|---|
| **Prozesua** | $k$, cm$^3$ molekula$^{-1}$ s$^{-1}$ [a] | **Prozesua** | $k$, cm$^3$ molekula$^{-1}$ s$^{-1}$ [a] |
| (3.28)[b] | $j \approx 3{,}0\times10^{-5}$ s$^{-1}$ | (3.33)[j] | $k = 1{,}8\times10^{-14}$ |
| (3.29)[c] | $k_0 = 5{,}4\times10^{-32}[N_2]$<br>$k_\infty = 7{,}5\times10^{-11}$<br>$F_c = 0{,}55$ | (3.34)[j]<br>(3.35)[j]<br>(3.36)[j] | $k = 3{,}5x10^{-17}$<br>$j = 0{,}016$ s$^{-1}$<br>$j = 0{,}19$ s$^{-1}$ |
| (3.30)[g] | $k = 5{,}2\times10^{-12}$ | (3.37)[j] | $k = 2{,}6\times10^{-11}$ |
| R = H<br>(3.31)[h] R = $CH_3$<br>R = $C_2H_5$ (-n, -i) | $k = 1{,}9\times10^{-15}$<br>$k = 8{,}1\times10^{-15}$<br>$k = 1{,}0\times10^{-14}$ | (3.38)[j] ⟶ | $k_0 = 3{,}6\times10^{-30}[N_2]$<br>$k_\infty = 1{,}9\times10^{-12}$<br>$F_c = 0{,}35$ |
| (3.32)[j] ⟶ | $k_0 = 1{,}3\times10^{-20}[N_2]$ s$^{-1}$<br>$k_\infty = 0{,}25$ s$^{-1}$<br>$F_c = 0{,}60$ | (3.38)[j] ⟵ | $k_0 = 1{,}2\times10^{-19}[N_2]$ s$^{-1}$<br>$k_\infty = 6{,}9\times10^{-2}$ s$^{-1}$<br>$F_c = 0{,}35$ |
| (3.32)[j] ⟵ | $k_0 = 1{,}8\times10^{-31}[N_2]$<br>$k_\infty = 4{,}7\times10^{-12}$<br>$F_c = 0{,}60$ | | |

[a] Abiadura-konstantearen dimentsioak, salbu beste batzuk adierazten direnean. $F_c$ adimentsionala da.

[b] (3.6) ekuazioaren bidez kalkulatua, eta (Finlayson-Pitts eta Pitts, 2000) delakotik hartutako balio hauekin: $\Phi(\lambda)$, $\sigma(\lambda)$ eta $F(\lambda)$-ren balioak, eguzki-angelua 0$^o$ denean, eta lurraren gainazalean udaberri-udagoienean.

[c] IUPAC, V. Gehig.; [d] IUPAC, VI. Gehig.; [e] IUPAC, VII. Gehig.; [f] Lurraren gainazala, eguerdian;

[g] IUPAC, datu gaurkotua; [h] IUPAC, II. Bol.; [j] IUPAC, I. Bol.

### *3.8. PROZESU UNI- ETA TERMOLEKULARRAK*

Ohikoa da, prozesu atmosferikoetan, hirugarren gorputz baten presentzia, jadanik agerian utzi den moduan aurreko hainbat prozesutan, hala nola (3.20) eta (3.29), eta dagozkien iruzkinekin 3.1. adibidean. Gainera, lurzoruaren mailan presioa altua den artean —eta, beraz, erreaktiboen edo hirugarren gorputzen kontzentrazioa ere altua den artean—, ez da gauza bera gertatzen atmosferako goi-geruzetan, non hirugarren gorputzen kontzentrazioa txikia baita, eta kolisioak ez-sarriak, eta horrek eramaten du abiadura-ekuazioen azaleko aldaketetara. Horregatik, troposferako kimikarekin hasi orduko —datorren kapituluaren helburua, berau—, beharrezkoa da erreakzioen zinetikaren gaineko zenbait puntu argitzea, eta koefiziente zinetikoen balio bibliografikoen interpretazio egokia egitea, eta, dagokionean, haien presioarekiko menpekotasuna. Prozesu elemental gehienak bimolekularrak dira. Frekuentzia gutxiagokoak ohi dira prozesu unimolekularrak (isomerizazio- edo deskonposizio-prozesuak), eta, aitzitik, azken horien inbertsoak (hots, konbinaziokoak), termolekularrak izan daitezke, nahiz eta zaila izan ulertzea nola edo zergatik molekula bat, lehen kasuan, espontaneoki apurtzen den edo aldatzen den aurretiko kolisiorik gertatu gabe, eta bigarren kasuan kolisio hirukoitzak suertatzea, hain gertagaitzak izan arren. Erreakzio unimolekularren lehen azalpen bat Lindemann-ek eman zuen, zeinak zenbait etapa bimolekularretako mekanismo bat proposatu baitzuen, non hirugarren gorputz batek parte hartuko baitzuen (hots, erreaktiboekiko eta produktuekiko molekula inerte bat, eta ekuazio estekiometrikoan agertzen ez dena). Hirugarren gorputzaren eta erreaktiboaren arteko kolisioaren energia zinetikoa erabil daiteke erreaktiboa bibrazionalki eszitatzeko, eta azken horrek deskonposatu edo isomerizatu egin ahal izango du. Egoera inbertsoan, hots, atomo eta molekula txikien konbinazioan, loturaren edo loturen formazioan askatutako energia, loturaren edo loturen energia bibrazional soberakin bilakatzen da halaber, halako eran non, ez baldin badago hirugarren gorputz bat energia-soberakin hori kolisioz bereganatzeko, eszitatutako molekula hori disoziatu egingo baita bere lehendabiziko bibrazioan edo bibrazioetan. Hirugarren gorputz baten presentzian, beraz, A eta B espezieen arteko konbinazio-deskonposizio erreakzioak era honetan adierazi ahal izango dira:

$$A + B + M \rightleftarrows AB + M$$

Prozesu hauen abiadurak tenperaturarekin eta kontzentrazioarekin aldatuko dira, eta batzuetan, M-ren izaerarekin, eta, hein batean, azaldu egin daitezke ondoko mekanismo sinplifikatuarekin:

$$\begin{aligned} A + B &\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (AB)^* \\ (AB)^* + M &\xrightarrow{k_2} AB + M \end{aligned} \qquad (3.39)$$

Mekanismo horrentzat AB produktuen formazio-abiadura hau lortzen da:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{AB}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{AB}^*][\mathrm{M}]$$

eta [AB*]-ren balio estazionarioa ordezkatuz:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{AB}]}{\mathrm{d}t} = \frac{k_1 k_2[\mathrm{M}]}{k_{-1} + k_2[\mathrm{M}]}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

Esperimentu zinetikoetan [M] konstantea da, eta bigarren ordenako koefizienteak determinatu ohi dira:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{AB}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

eta koefiziente horiek [M]-rekin honela aldatuko dira:

$$k = \frac{k_1 k_2[\mathrm{M}]}{k_{-1} + k_2[\mathrm{M}]} \tag{3.40}$$

Hirugarren gorputzaren kontzentrazioak altuak direnean, zera beteko da: $[\mathrm{M}] \to \infty, \quad k_2[\mathrm{M}] > \quad k_{-1}$ eta, ondorioz,

$$k = k_\infty = k_1 \tag{3.41}$$

kasu horretan *k*-k bigarren ordenako konstante baten moduan jokatzen du.

Bestalde, [M] baxua denean, $[\mathrm{M}] \to 0, \quad k_2[\mathrm{M}] < \quad k_{-1}$ eta (3.40) ondoko balio honetara hurbilduko da :

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\mathrm{M}]$$

non, ikusten denez, *k* linealki aldatzen baita [M]-rekin, eta sistemak hirugarren ordenako erreakzio baten gisan jokatzen du, eta koefizientearen balioa, $[\mathrm{M}] \to 0$ mugan, honela dator:

$$k = k_0 = \lim_{[M]\to 0} \frac{k_1 k_2[\mathrm{M}]}{k_{-1} + k_2[\mathrm{M}]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \tag{3.42}$$

(3.40)-ren zenbakitzailea eta izendatzailea $k_1k_2$ delakoaz zatikatuz, $k$ konstantea adierazi egin daiteke muga-baldintzetako konstanteen, $k_0$ eta $k_\infty$ funtzioz:

$$k = \frac{k_0[\mathrm{M}]}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}[\mathrm{M}]} \tag{3.43}$$

(3.43) ekuazioak adierazten duen funtzionalitatea presio altu eta baxuen mugetan balio esperimentalekin baiki doitzen den artean, [M]-ren tarteko kontzentrazioetan lortzen diren $k$-ren balio esperimentalak, hirugarren ordenatik bigarren ordenara igarotzea adierazten duen kurbaren partean, ez ohi dira doitzen (3.43) ekuazioak aurresaten duen funtzionalitatera. Balio esperimentalen eta (3.43) ekuazioak aurresandako balioen arteko egokitzapena hobetu egiten da azken ekuazio horretan zabalkunde-faktore bat, $F$, sartuz (Troe, 1983):

$$k = \frac{k_0[\mathrm{M}]}{1 + \frac{k_0}{k_\infty}[\mathrm{M}]} F\left(\frac{k_0}{k_\infty}\right) \tag{3.44}$$

Ikusten denez, faktore hori $\frac{k_0}{k_\infty}$ funtzio da. Troe eta kolaboratzaileek (Gilbert *et al.,* 1983) makina bat erreakzioren $k$-ren balio enpirikoak eta haien [M]-rekiko aldakuntzak erkatu egin dituzte kalkulatutako zabalkunde-faktoreekin, azken horiek erreakzio unimolekularrentzako Lindemann-Hinselwood teoriatik espero zitezkeenak (kolisio bortitzen eraginak) eta RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) teoriatik espero zitezkeenak (kolisio ahulen eraginak); horrela $F$-rentzat ondoko espresioak lortuta:

$$\log F\left(\frac{k_0}{k_\infty}\right) = \frac{\log F_c}{1 + \left[\frac{\log(k_0 / k_\infty) + c}{N - d\left(\log(k_0 / k_\infty)\right) + c}\right]^2} \tag{3.45}$$

non:

$$c = -0{,}4 - 0{,}67 \log F_c \tag{3.46}$$

$$N = 0{,}75 - 1{,}27 \log F_c \tag{3.47}$$

$$d = 0{,}14 \tag{3.48}$$

$F_c$, zabalkunde-faktorea kurbaren zentroan, $T$-ren eta M-ren kolisio-efizientziaren funtzioa da, hau da, berezia da erreakzio bakoitzarentzat eta hirugarren gorputz bakoitzarentzat. Beste kontsiderazio teoriko batzuetan sartu gabe, (3.44)-

(3.48)-ren behaketatik zera ondorioztatzen da, $k$ ondoko hauen funtzio dela: $k_0$, $k_\infty$ eta $F_c$. Lehendabiziko bi koefiziente horiek, $k_0$ eta $k_\infty$, baldintza jakinetan esperimentalki ebalua daitezke, eta $F_c$, doiketa-faktore hoberen moduan ebaluatu ohi da, doiketa hori [M]-ren tarteko balioekin lortutako $k$-ren balio esperimentalak (3.44)-(3.48) ekuazioekin eginez. Badirudi $F_c$-ren balio finko bat, 0,6, egokia dela atmosferan gertatzen diren erreakzio askorentzat (NASA, 13. Ebal.).

Muga-geruzan gertatzen diren troposferako erreakzioetan (presioa 1 atm), eta lurraren tenperaturetan, $k$-ren balio asko eta asko presio altuen mugan daude jadanik, eta kalkuluetan $k_\infty$-ren balioa erabiltzen da. Presioaren eta tenperaturaren baldintza horietan, hala ere, badaude, egon, erreakzio batzuk, non ez baita iritsi presio altuetako muga, eta $k$-ren balioa zehazterakoan, beharrezko da $k_0$-ren, $k_\infty$-ren eta $F_c$-ren balioak jakitea, eta (3.44)-(3.48) aplikatzea, [M]-rentzat $k$-ren ebaluazioa egiteko.

## *ERREFERENTZIAK*


Atkinson, R. (2000): *Atmos. Environ,* **34,** 2.063-2.101.

Atkinson, R.; Guicherit, R.; Hites, R. A.; Palm, W. U.; Seibert, J. N. eta De Voogt, P. (1999): *Air, Soil Pollut,* **115**, 219-243.

Brion, J.; Chakir, A. P.; Charbonnier, J.; Daumont, D.; Parisse, C. eta Malicet, J. (1998): *J. Atmos. Chem.,* **30**, 291-299.

Calvert, J. G.; Yarwood, G. eta Dunker, A. M. (1994): *Res. Chem. Intermed*., **20**, 463-502.

Crutzen, P. J. (1998): *Sci. Spectra,* **14**, 22-31.

Demerjian, K. L.; Schere, K. L. eta Peterson, J. T. (1980): *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **10**, 369-459.

Derwent, R. G. (1999a): "Reactive Hydrocarbons and Photochemical Air Pollution", in C. N. Hewitt, *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*, Academic Press, San Diego, 267-291.

————————, (1999b): "Atmospheric Chemistry", in S. T. Holgate, *Air Pollution and Health*, Academic Press, Londres, 51-62.

Ehhalt, D. H. (1999): "Gas Phase Chemistry of the Troposphere", in "Global Aspects of Atmospheric Chemistry", *Top. Phys. Chem.,* **6**, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 21-109.

Finlayson-Pitts, B. J. eta Pitts, J. N. Jr. (2000): *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, San Diego.

Gilbert, R. G.; Luther, K. eta Troe, J. (1983): *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 169-174.

Klotz, B.; Barnes, I.; Golding, B. T. eta Becker, K. H. (2000): *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2**, 227-235.

Legge, A. H. (1988): "The Present and Potential Effects of Acidic and Acidifying Air Pollutants on Alberta's Environment, Critical Point I, Final Report", Prepared for the Acid Deposition Research Program by the Biophysics Research Group, Kanasakis Centre for Environmental Researh, The University of Calgary, Alberta, ADRP-B-17-88.

Madronich, S. eta Flocke, S. (1999): "The Role of Solar Radiation in Atmospheric Chemistry", in P. Boule (ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry,* 2. bol., I . partea, Environmental Photochemistry, Springer-Verlag, Berlin, 1-26.

Montzka, S. A.; Spivakovxky, C. M.; Butler, J. H.; Elkins, J. W.; Lock, L. T. eta Mondeel, D. J. (2000): *Science*, **288**, 500-503.

Peterson, J. T. (1976): EPA Report No. EPA-600/4-76-025.

Ravishankara, A. R.; Hancock, G.; Kawasaki, M. eta Matsumi, Y. (1998): *Science*, **280**, 60-61.

Seinfeld, J. H. (1999): "Global Atmospheric Chemistry of Reactive Hydrocarbons", in C. Nicholas Hewitt (ed.), *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*, Academic Press, San Diego, 293-319.

Troe, J. (1983): *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.***, 87**, 161-169.

UK PORG (1993): "Ozone in the United Kingdom", Third Report of the UK Photochemical Oxidants Review Group, Department of Environment, Londres.

Wallington, T. J. eta Nielsen, O. J. (1997): "Peroxy radicals and the atmosphere", in Z. B. Alfassi (ed.), *Peroxyl Radicals*, Jonh Wiley, New York, 457-481.

———— eta ————, (1999): "Atmospheric degradation of antropogenic molecules", in P. Boule (ed.), *Handbook of Environmental Chemistry*, 2. bol., Issue Pt, L, Springer, Berlin, 63-99.

Wennberg, P. O.; Hanisco, T. F.; Jaegle, L.; Jacob, D. J.; Hintsa, E. J.; Lazendorf, E. J.; Anderson, J. G; Gao, R. S.; Keim, E. R.; Donnelly, S. G.; DelNegro, L. A.; Fahey, D. W.; Mc Keen, S. A.; Salawitch, R. J.; Webster, C. R.; May, R. D.; Herman, R. L.; Proffit, M. H.; Margitan, J. J.; Atlas, E. L.; Schauffer, S. M.; Flocke, F.; McElro, C. T. eta Bui, T. P. (1998): *Science*, **279**, 49-53.

Zimmerling, R. eta Dämmgen, U. (2000): "Sources, atmospheric transport and sinks of tropospheric nitrous and nitric acids", in S. B. Agrawal eta M. Agrawal (ed.), *Environ. Pollut. Plant Responses*, Lewis Publishers, Boca Raton, 259-294.

# 4. Troposferako prozesu nagusien zinetika eta mekanismoa

## *4.1. SARRERA*

Aurreko kapituluetan jadanik aipatu den moduan, troposferako kimika oso korapilatsua da zeren, ikusi ahal izan denez, bertan, $O_3$-az gain, egon baitaude erreaktibitate arras altuko espezieen barietate oso handien trazak, eta horiek parte har dezakete jatorri antropogeniko eta naturaleko substantzia organikoen fotooxidazioan. Espezie labil horien artean sartuta daude, besteak beste, hidroxilo erradikala, $OH^{\bullet}$; hidroperoxiloa, $HO_2^{\bullet}$; alkilperoxiloak, $RO_2^{\bullet}$; oxigeno atomikoa, bai funtsezko egoeran, $O(^3P)$, bai egoera eszitatuan, $O(^1D)$; oxigeno molekularra bere egoera singlete eszitatuan, $O_2(^1\Delta_g)$, eta nitrato erradikala, $NO_3^{\bullet}$. Aurrera ekin aurretik, komeni da zehaztasun bat egitea espezie erradikalen nomenklaturaren gainean. Kontuan hartuta kasu gehienetan argi eta agerian dagoela espezie horien erradikal-izaera, hemendik aurrera erradikalen formuletan soilik jarriko da $^{\bullet}$ sinboloa kasu haietan non erradikal-izaeraren gainean enfasia jarri nahi den, eta, beraz, omititu egingo da ohiko erradikalak maneiatzen direnean, esaterako, gorago adierazitako erradikalen kasuan. Gaur egun informazio aski eta nahikoa dago substantzia organiko eta ez-organiko askoren fase homogeneotako erreakzioen zinetikaren gainean (hala nola $SO_2$ eta $NO_2$) $O_3$-arekin, OH-arekin, $O(^3P)$-arekin, $O(^1D)$-arekin eta nitrato erradikalarekin, $NO_3$. Azken denboretan garrantzia hartuz doaz hainbat ingurutan Cl atomoekin gertatzen diren erreakzioak. Horrek ahalbidetzen du prezisio askirekin estimatzea zein den aipaturiko oxidatzaileen kontribuzioa hainbat substantzia organikoren eta ez-organikoren atmosferatiko desagertze-abiaduran, bada erraztu egiten da kontuan hartu behar den prozesuen kopurua aire-masa kontaminatu jakin baten kimika ebaluatu behar den unean. Testuinguru horretan komeni da aztertzea substantzia organiko batzuen bizitza-denbora. Baldin troposferako A substantzia baten desagertzea Ox oxidatzaile jakin eta bakar batek eragiten badu:

$$A + Ox \xrightarrow{k_{Ox}} \text{Produktuak}$$

orduan, A-ren bizitza-denbora (hau da, troposferan duen egonaldi-denbora) honela definitzen da: denbora hura da, zeinean A erreaktiboaren kontzentrazioa hasierako kontzentrazioaren balioaren (1/e)-raino jaitsiko baita. Denbora hori lortzen da aipatutako prozesuaren pseudolehen ordenako abiadura-ekuazioa integratuz, eta lortzen den emaitza hau da:

$$\tau = \frac{1}{k_{\mathrm{Ox}}[\mathrm{Ox}]} \qquad (4.1)$$

non [Ox], oxidatzailearen kontzentrazio estazionarioa baita. Desagertze-prozesuak bat baino gehiago badira, kimikoak zein fisikoak izan, batez besteko bizitza-denbora (troposferan duen egonaldi-denbora) honela etorriko da:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}$$

non $\tau_i$ desberdinak, *i* prozesuen bizitza-denborak diren.

4.1. taulan ematen dira hainbat substantzia organikoren bizitza-denborak oxidatzaile desberdinen presentzian. Bibliografian dauden abiadura-konstanteen balioekin kalkulatu dira, eta adierazten diren oxidatzaileen kontzentrazio estazionarioak erabiliz, hau da, hondo-kontzentrazioak.

Taulan ikusten denez, Konposatu Organiko Lurrunkor (KOL) desberdinen denbora-eskalak desberdinak dira, eta gauza bera gertatzen da oxidatzaile desberdinekin: horrela, $NO_3$-ak eragindako *o*-kresolaren oxidazioa askoz goragoa da $O_3$-arekin duen erreaktibitatea baino, nahiz eta $NO_3$ erradikalek soilik gaueko existentzia eduki; horregatik, *o*-kresolaren oxidazio-abiadurak kalkulatzen direnean, ez da kontuan hartuko $O_3$-arekin duen erreakzioa.

Kapitulu hau, nagusiki, KOLen eta zenbait konposatu ez-organikoren troposferako kimikan zentratuko da, eta, nahiz eta prozesu heterogeneoak ez diren baztertuko, hemen prozesu homogenoak aztertuko dira ia bakarrik. 6. kapitulura arte atzeratzen da atmosferako prozesu heterogeneoak aztertzen dituzten prozesuen oinarriak aztertzea, eta haien aplikazioa euri azidoen formazioan, kapitulu berean aztertuko direnak. 8. kapituluan aztertuko dira, halaber, ozono-zuloarekin erlazionatutako estratosferako prozesu heterogeneoak. §2.8an adierazi zen moduan, eta 2.8. taulan adibide gisa erakutsi zen moduan, hidrokarburoak dira troposferako KOL ugarienak, eta horien artean, hidrokarburo saturatuak. Horregatik, horiekin hasiko da troposferako kimikaren azterketa.

**4.1. taula. Substantzia organiko batzuen bizitza-denbora minimoak oxidatzaile desberdinen aurrean.**

| Kontzentrazioa, molekula·cm$^{-3}$ | Espezie oxidatzaileak | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **$O_3$** $2{,}46\times10^{12}$ | **OH** $1\times10^{6}$ | **$HO_2$** $1{,}2\times10^{8}$ | **$NO_3$** $2{,}5\times10^{8}$ | **Cl** $1\times10^{3}$ |
| *n*-butano | | 4,8 d | | 33 hil | 53 d |
| *trans*-2-buteno | 35 min | 4,3 h | | 2,8 h | |
| Azetileno | 16 hil | 12,8 d | | 15,4 hil | 58 d |
| Tolueno | | 47 h | | 22,7 hil | 207 d |
| Formaldehido | | 30 h | 29 h | 80 d | 156 d |
| *o*-kresol | 18 d | 6,6 h | | 5 min | |
| α-pineno | 1,3 h | 5,2 h | | 11 min | 24 d |
| Dimetil sulfuro | 4,7 d | 58 h | 19,3 d | 1 h | 35 d |

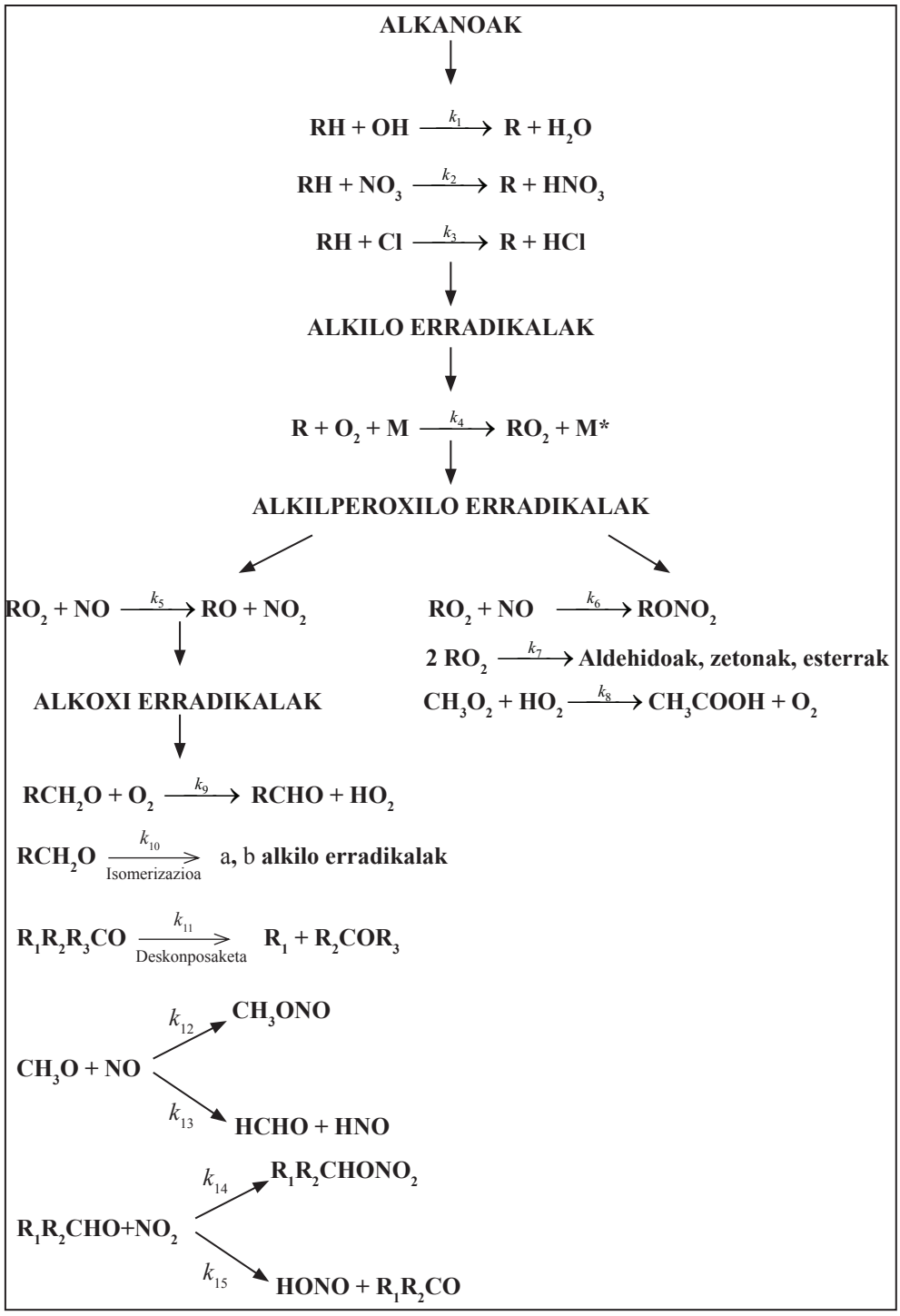
## *4.2. ALKANOEN ERREAKZIOAK*

4.1. koadroan laburbiltzen dira alkanoek troposferan pairatzen dituzten erreakzio primarioak eta sekundarioak. 4.1. taulan *n*-butanoarentzat agertu zen moduan, hidrokarburo saturatuek troposferan ondoko prozesu hauen bidez erreakziona dezakete:

$$RH + OH \xrightarrow{k_1} R + H_2O \qquad (4.2)$$

$$RH + NO_3 \xrightarrow{k_2} R + HNO_3 \qquad (4.3)$$

$$RH + Cl \xrightarrow{k_3} R + HCl \qquad (4.4)$$




**4.1. koadroa. Alkanoen troposferako erreakzio primarioak eta sekundarioak.**

Prozesu horietan oxidatzaileek hidrokarburotik H atomo bat erauzten dute, eta kasu guztietan R alkilo erradikala sortzen da. 4.2. taulan ematen dira, alkano desberdinentzat, koefiziente zinetikoen balioak.

**4.2. taula. Abiadura-konstanteak ($cm^3 \cdot molekula^{-1} \cdot s^{-1}$), alkano batzuek OH ($k_1$), $NO_3$ ($k_2$) eta Cl ($k_3$) erradikalekin dituzten erreakzioenak, 298 K-ean, eta haien $T$-rekiko aldakuntza ($k = AT^n e^{-B/T}$) [a]**

| | OH | | $NO_3$ | | Cl | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Alkanoa | $10^{12}\ k_1$ | $k_1 = AT^n e^{-B/T}$ | $10^{17}\ k_2$ | $k_2 = Ae^{-B/T}$ | $10^{11}\ k_3$ | $k_3 = Ae^{-B/T}$ |
| Metano [b] | 0,0064 | $1{,}85\times10^{-13} e^{-1690/T}$ | <0,1 | | 0,010 | $6{,}6\times10^{-12} e^{-1240/T}$ |
| Etano [b] | 0,24 | $6{,}9\times10^{-12} e^{-1000/T}$ | <1 | | 5,9 | $8{,}3\times10^{-11} e^{-100/T}$ |
| Propano [b] | 1,1 | $7{,}6\times10^{-12} e^{-585/T}$ | <7 | | 14 | $1{,}4\times10^{-10}$ |
| *n*-butano [b] | 2,3 | $9{,}1\times10^{-12} e^{-405/T}$ | 4,6 | $2{,}8\times10^{-12} e^{-3280/T}$ | 20,5 | $2{,}05\times10^{-10}$ |
| *n*-pentano | 3,80 | $25{,}2\times10^{-18} T^2 e^{158/T}$ | 8,7 | | 28 [c] | |
| *n*-hexano | 5,20 | $2{,}54\times10^{-14} T e^{-112/T}$ | 11 | | 34 [c] | |
| 2,3-dimetil butano | 5,78 | $16{,}6\times10^{-18} T^2 e^{407/T}$ | 44 | | 23 [c] | |
| *n*-heptano | 6,76 | $19{,}5\times10^{-18} T^2 e^{406/T}$ | 15 | | 39 [c] | |
| *n*-oktano | 8,11 | $27{,}2\times10^{-18} T^2 e^{361/T}$ | 19 | | 46 [c] | |
| 2,2,3,3-tetra-metilbutano | 0,972 | $19{,}9\times10^{-18} T^2 e^{-178/T}$ | <5 | | 17,5 [c] | |
| *n*-nonano | 9,70 | $25{,}3\times10^{-18} T^2 e^{436/T}$ | 23 | | 48 [c] | |
| *n*-dekano | 11,0 | $31{,}7\times10^{-18} T^2 e^{406/T}$ | 28 | | 55 [c] | |
| ziklohexano | 6,97 | $32{,}6\times10^{-18} T^2 e^{262/T}$ | 14 | | 35 [c] | |

[a] (Atkinson eta Arey, 2003); [b] IUPAC, II. bol.; [c] Atkinson (1997).

$k_1$ eta $k_3$ konstanteen balioen magnitude-ordena $10^{-12}$ $cm^3 \cdot molekula^{-1} \cdot s^{-1}$ da, eta $k_2$-rena, bestalde, $10^{-17}$ $cm^3 \cdot molekula^{-1} \cdot s^{-1}$ da, hau da, bost magnitude-ordena txikiagoa. Alkanoen erreakzio-abiadurak aipatutako oxidatzaileekin, ondoko erlazioen bidez daude erlazionatuta:

$$\frac{d[OH]/dt}{k_1[OH]} = \frac{d[NO_3]/dt}{k_2[NO_3]} = \frac{d[Cl]/dt}{k_3[Cl]}$$

eta kontuan hartuta aipatutako konstanteen magnitude-ordenak eta 4.1. taulan eman ziren oxidatzaileen kontzentrazio estazionarioak, zera lortzen da:

$$\frac{d[OH]/dt}{1} = \frac{d[NO_3]/dt}{2{,}5\times10^{-3}} = \frac{d[Cl]/dt}{1\times10^{-3}}$$

Horrek erakusten du garrantzia duen erreakzio bakarra OH erradikalekin gertatzen dena dela. Soilik gauez izan dezake garrantzia $NO_3$-arekin gertatzen denak, eta hori, baldintza geografiko eta tenporal konkretuetan (hala nola udaberri artikoan); Cl-ak eragindako oxidazioa, nahiz eta badirudien itsasoko muga-geruzan paper hautemangarria bete dezakeela, troposferan duen eragina, globalki kontsideratzen denean, urria da, eta horregatik, kasu oso konkretuetan izan ezik, kloroarekin gertatzen diren erreakzioak saihestu egingo dira.

Hidroxilo erradikalaren erreakzioa konposatu organiko guztiei zaie aplikagarria, bai jatorri biogenikoa dutenei, bai jatorri antropogenikoa dutenei; baita hidrokarburoei zein oxigenatuei ere, geroago ikusiko den moduan. Hala ere, kontuan hartzen bada atmosferan dauden konposatuen ugaritasuna, ezinezkoa da haiek guztiek OH-arekin duten erreakzioen koefiziente zinetikoak determinatzea; horregatik, ahalegin handiak egin dira koefiziente horien balioak balioesteko, konposatuen parametro fisiko zein kimikoetatik abiatuta: eskuarki, egitura-aktibitate erlazio moduan ezagutzen direnak. Ildo horretatik, Grenier-ek proposamen pioneroa egin zuen, zeinean, kontuan hartzen bada C–H loturaren disoziazio-energia C hori primario, sekundario edo tertziario izatearen menpean dagoela, proposatzen baita alkanoen erreakzio-abiadurak adieraz daitezkeela molekularen C–H lotura guztien abiadura-konstanteen batura moduan, konstanteok desberdinak izanik H-aren erauzketaren erraztasunaren edo zailtasunaren kausaz (dagokion loturaren energiaren magnitudearen kausaz). Datu zinetiko multzo handi batetik, Grenier-ek ondorioztatu zuen hidroxilo erradikalak hidrogeno primarioekin, sekundarioekin eta tertziarioekin dituen abiadura-konstanteak, $k_p$, $k_s$ eta $k_t$, ondoko hauek direla (Grenier, 1970):

$$k_p = 6{,}5 \times 10^{-14}; \quad k_s = 5{,}8 \times 10^{-13}; \quad k_t = 2{,}1 \times 10^{-12} \qquad \text{cm}^3\cdot\text{molekula}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

Kwok-ek eta Atkison-ek ideia horretan sakondu dute, eta molekularen $CH_3$–, –$CH_2$– eta –CH taldeekin, ondoko balioak lortzen dituzte (Kwok eta Atkison, 1995):

$$k_p' = 2{,}1 \times 10^{-13}\cdot f(A); \quad k_s' = 9{,}34 \times 10^{-13}\cdot f(A)\cdot f(B); \quad k_t' = 1{,}94 \times 10^{-12}\cdot f(A)\cdot f(B)\cdot f(C)$$

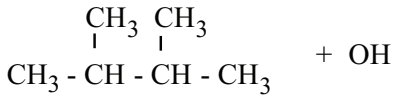
non f(A), f(B) eta f(C), talde desberdinekin lotuta dauden ordezkatzaileen funtzio-faktoreak diren.

Ildo beretik oraintsuago egindako ikerketek ondoko balioak proposatzen dituzte, goiko taldeentzat eta OH erradikalak eragindako H-aren erauzketa-erreakzioentzat (Neeb, 2000):

$$k_p' = 2{,}1 \times 10^{-13}; \quad k_s' = 1{,}42 \times 10^{-12}; \quad k_t' = 1{,}81 \times 10^{-12}$$

***4.1. adibidea***

*Ondoko erreakzioaren abiadura-konstantea estimatu, 298 K-ean eta Greiner-en, Kwok eta Atkinson-en eta Neeb-en egitura-aktibitate erlazioak baliatuz:*



1. Grenier-en arabera, 2,3-dimetilbutanoan, lotura primarioetan 12 H daude, eta lotura tertziarioetan 2 H. Ondorioz:

   $k = \Sigma k_i = 12 \times k_p + 2 \times k_t = 12 \times 6{,}5 \times 10^{-14} + 2 \times 2{,}1 \times 10^{-12} = 5{,}0 \times 10^{-12}$ cm$^3$·molekula$^{-1}$·s$^{-1}$

2. Kwok eta Atkinson-en arabera, 4 talde $CH_3$ eta 2 talde CH daude. Beraz:

   $k = 4 \times k_p' \cdot f(CH) + 2 \times k_t' f(CH_3) f(CH_3) f(CH) =$

   $k = 4 \times 2{,}1 \times 10^{-13} \times 1{,}23 + 2 \times 1{,}94 \times 10^{-12} \times 1 \times 1 \times 1{,}23 = 5{,}8 \times 10^{-12}$ cm$^3$·molekula$^{-1}$·s$^{-1}$

   Ordezkatzaileen faktoreen balioak hauek dira: $CH_3$-arentzat, 1,23; eta beste edozeinentzat ($CH_2$, CH edo C), 1.

3. Neeb-en arabera, 4 talde $CH_3$ eta 2 talde CH daude. Beraz:

   $k = 4 \times k_p' + 2 \times k_t' = 4 \times 2{,}1 \times 10^{-13} + 2 \times 1{,}8 \times 10^{-12} = 4{,}5 \times 10^{-12}$ cm$^3$·molekula$^{-1}$·s$^{-1}$

   Balio esperimentala: $5{,}8 \times 10^{-12}$ cm$^3$·molekula$^{-1}$·s$^{-1}$

### *4.3. ALKILO ERRADIKALEN ERREAKZIOAK*

Alkanoek OH-arekin, $NO_3$-arekin eta Cl-arekin erreakzionatzen dute, eta lortzen diren alkilo erradikalen erreakzio nagusia, atmosferako oxigeno molekulekin dutena da, adizio-prozesu batean:

$$R + O_2 + M \xrightarrow{k_4} RO_2 + M^* \qquad (4.5)$$

non M, hirugarren gorputza baita, hala nola nitrogeno edo oxigeno molekulak, eta haien funtzioa erreakzionatzen duten molekulen energia-soberakina xahutzea da. Energia zinetikoaren soberakina are errazago xahutzen da zenbat eta handiagoak izan erreakzioan parte hartzen duen erradikalaren adarkadura eta masa molekularra, eta hori horrela da zeren energia zinetikoaren birbanaketaren posibilitatea agertzen baita molekularen bibraziozko modu normalen artean, ugariagoak direnak zenbat eta konplexuagoa izan parte hartzen duen molekula. Egoera hau islatzen da abiadura-koefizientearen handiagotzean, alkilo erradikalaren konplexutasuna areagotzen den heinean, 4.3. taulan ikus daitekeen moduan.

**4.3. taula. $R^{\bullet} + O_2 + M$ erreakzioaren abiadura-konstanteak, $k_4$, 298 K-ean eta haien aldakuntza *T*-rekiko.**

| Alkilo erradikala, $R^{\bullet}$ | $k_\infty$ ($cm^3$ molekula$^{-1}$ $s^{-1}$) | $k_0$ ($cm^3$ molekula$^{-1}$ $s^{-1}$) |
|---|---|---|
| Metilo [a] | $k_\infty(T) = 1{,}2\times10^{-12}(T/300)^{-1,1}$ | $k_\infty(T) = 4{,}0\times10^{-31}(T/300)^{3,6}$ |
| Etilo [a] | $k_\infty(T) = 8{,}0\times10^{-12}$ | $k_\infty(T) = 1{,}5\times10^{-28}(T/300)^{3,0}$ |
| 1-propilo [b] | $k_\infty(T) = 8{,}0\times10^{-12}$ | |
| 2-propilo [b] | $k_\infty(T) = k(298) = 11\times10^{-12}$ | |
| 1-butilo [b] | $k(298) = 7{,}5\times10^{-12}$ | |
| 2-butilo [b] | $k(298) = 17\times10^{-12}$ | |
| 2-metil-1-propilo [c] | $k(298) = 2{,}9\times10^{-12}$ | |
| Ziklohexilo [c] | $k(298) = 14\times10^{-12}$ | |

[a] $k([\mathrm{M}],T) = \left(\dfrac{k_0(T)[\mathrm{M}]}{1+\dfrac{k_0(T)[\mathrm{M}]}{k_\infty(T)}}\right) 0{,}6^{\left\langle 1+\left[\log\left(\frac{k_0(T)[\mathrm{M}]}{k_\infty(T)}\right)\right]^2\right\rangle^{-1}}$ NASA, 15. Ebal.; [b] IUPAC, VII. Gehig.; [c] (Atkinson, 1997).

## *4.4. ALKILPEROXILO ERRADIKALEN ERREAKZIOAK*

Peroxi erradikalen kimikak paper garrantzitsua jokatzen du tenperatura baxuko errekuntzetan, hala nola autoignizioan eta gar hotzetan, eta elementu nagusia da konposatu organikoen oxidazio atmosferikoetan eta troposferako ozonoaren formazioan. Alkilperoxilo erradikalak oso espezie erreaktiboak dira NO-arekin, $NO_2$-arekin, $HO_2$-arekin eta beste erradikal peroxilorekin. $NO_2$-arekin duen adizio-erreakzioak peroxinitratoak sortzen ditu, termikoki eta oso bizkor deskonposatzen direnak, erreaktiboak birsortuz; eta horregatik ez dira izango troposferan nabarmentzeko moduko prozesuak. Peroxi erradikalen kontzentrazio atmosferikoak aldaketa bortitza erakusten du egunean zehar, jatorri fotokimikoa duten espezieetatik espero zitekeen moldean. Puntako kontzentrazioak eguerdian ematen dira, eta 150 ppt ingurukoak ohi dira, eta gau-orduetan 10 ppt ingururaino jaisten dira (Wallington eta Nielsen, 1997).

i) *Erreakzioak oxido nitrikoarekin*

Alkilo erradikalen oxidazioz formaturiko alkilperoxidoek erreakzionatu egiten dute hiri-atmosferetako nitrogeno oxidoekin. Zehazki, oxido nitrikoarekin erreakzionatzen dute, oxigeno atomo bat transferituz eta alkoxi erradikal bilakatuz:

$$RO_2 + NO \xrightarrow{k_5} RO + NO_2 \qquad (4.6)$$

nahiz eta erreakzioa beste kanal batetik jardun daitekeen:

$$RO_2 + NO \xrightarrow{k_7} RONO_2 \qquad (4.7)$$

eta alkilnitratoen formazioa gertatzen da.

Pisu molekular baxuko alkilperoxiloen zinetika ikertu izan da, horretarako $RO_2$-aren desagertze-abiadurari jarraituz edo $NO_2$-aren zein $RONO_2$-aren formazio-abiadurari jarraituz, eta horretarako hainbat teknika erabili dira: flash-fotolisia, pultsu-erradiolisia edo fluxu-erreaktoreetan, hauek UV espektroskopiarekin edo masa-espektrometriarekin akoplatuak. 4.4. taulan ematen dira abiadura-koefizienteak eta etekinak, $k_5$-ek adierazten duen bidetik:

$$\Phi_{NO_2} = \lim_{t \to \infty} \left( \frac{d[NO_2]/dt}{d[RO_2]/dt} \right) = \frac{k_5}{k_5 + k_6}$$

4.4. taulan inkluditzen dira, beharbada testuingurutik at, alkilperoxi erradikalez gain, azilperoxi eta azetonilperoxi erradikalak, horrela argitzen baitira funtzio kimiko posibleen eragina R-ren erreaktibitatearen gainean. Atkinson-ek adierazten duen moduan, NO-aren erreakzio-abiadurak 2 karbono atomo baino gehiago dituzten peroxi erradikalekin —funtzio gehiago eduki zein eduki ez—, gutxi aldatzen dira erradikalen tamainarekin; horregatik, balio global moduan, gomendatzen da, 298 K-ean, $(k_5 + k_6) = 9{,}0 \times 10^{-12}$ $cm^3$ $molekula^{-1}s^{-1}$ balioa (Atkinson, 1997). Testuinguru horretan, De Gouw-ek eta Howard-ek era berean iradokitzen dute ezen azilperoxi erradikalen erreakzio-abiadurak, $RC(O)O_2$, gutxi aldatzen direla R-ren naturarekin eta luzerarekin, eta azetilperoxiaren balioa gomendatzen dute (De Gouw eta Howard, 1997).

Kate luzeagoko alkilperoxilo erradikalenzat, alkilnitratoen formazioa areagotu egiten da karbono atomoen kopuruarekin, eta erradikal sekundarioetan frakzio nabaria izan daiteke, eta $\Phi_{NO_2}$ era konplexu batean aldatzen da tenperaturarekin, presioarekin eta erradikalaren karbono atomoen kopuruarekin. Esaterako, 300 K-ean eta 1 bar-eko presioan, eta 7-8 atomoko erradikal sekundarioen kasuan, $\Phi_{NO_2}$ = % 25-30 ordenakoa da. Azpimarratu egin behar da alkilnitratoak disoziatu egiten direla termikoki, nahiz eta inguruko tenperaturan egonkor samarrak izan, eta, gainera erradiazio elektromagnetikoa ere absorbatzen dute, baina gurutze-sekzio txikiekin, eta horregatik, fotolisia pairatu aurretik, atmosferan egunetan iraun dezakete. Molekula hauek, beraz, alkilperoxilo erradikalen eta oxido nitrikoaren biltegi tenporal gisan dihardute.

**4.4. taula. $RO_2$ + NO erreakzioen abiadura-konstanteak, 298 K-ean, haien aldakuntza *T*-rekiko ($k = A\ e^{-B/T}$) eta $NO_2$-aren etekinak.**

| Erradikala | $k_5 \times 10^{12}$, $cm^3molekula^{-1}s^{-1}$ | $A \times 10^{12}$, $cm^3molekula^{-1}s^{-1}$ | B , K | $\Phi_{NO_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3O_2$ [a, b] | 7,7 | 2,8 | -300 | 0,995 |
| $C_2H_5O_2$ [c] | 9,2 | 2,6 | -380 | >0,986 [a] |
| *n*-$C_3H_7O_2$ [c] | 9,4 | 2,9 | -350 | 0,98 |
| *i*-$C_3H_7O_2$ [c] | 9,0 | 2,7 | -360 | 0,958 |
| (*c*-$C_6H_{11}$)$O_2$ [d] | 6,7 | | | 0,836 |
| $RO_2$ [e] | 9,0 | | | |
| $CH_3C(O)O_2$ [c] | 20 | 7,5 | -290 | |
| $CH_3CH_2C(O)O_2$ [c] | 21 | 6,7 | -340 | |
| $RC(O)O_2$ [f] | 20 | | | |
| $CH_3C(O)CH_2O_2$ [a,c] | 8,0 | 2,8 | -300 | |
| $CH_2$=$C(CH_3)C(O)O_2$ [g] | 23 | 8,7 | -290 | |

[a](Tyndall *et al.,* 2001); [b]NASA, 14. Ebal.; [c]IUPAC, II. Bol.; [d](Platz *et al.,* 1999); [e](Atkinson eta Arey, 2003); [f](Moise *et al.,* 1999) ; [g](De Gouw eta Howard, 1997).

ii) *Deskonposaketa bimolekularreko erreakzioak*

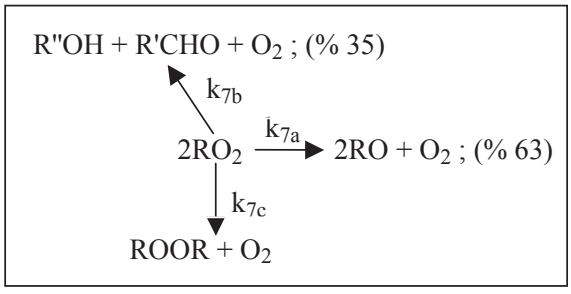
Ikusi den moduan, alkilperoxidoek oxido nitrikoarekin duten erreakzioa bizkor samarra da inguru urbanoetan. Inguru ez-kontaminatuetan konposatu horiek prozesu bimolekularren bidez deskonposatzen dira, edo/eta hidroperoxilo erradikalekin erreakzionatzen dute. Nahiz eta ikerketa zinetiko hauek oso korapilatsuak izan —peroxi erradikal organikoen bitarteko-izaeraren kausaz eta erreaktibitate altuaren kausaz—, gaur egun haien kimika aski ongi ezagutzen da. Lortutako emaitzek iradokitzen dute ezen deskonposizio bimolekularraren erreakzioa askoz motelagoa dela NO-arekin duten erreakzioak baino, 4.5. taulan ematen diren deskonposizio bimolekularraren konstante globalek erakusten duten moduan. Horrela, estimatu izan da bide bimolekularra % 1 baino gutxiagoa dela, eta hori inguru aratzetan, non NO-aren kontzentrazioak baxuak diren, 30 ppb-ko ordenakoak.

Erreakzio bimolekularraren produktuen izaera konplexua da. Demostratu izan da posible direla 4.1. eskeman ematen diren hiru bideak, etilperoxiloaren kasurako dagozkien etekinekin ezaugarritu direnak. Beste alkilperoxilo batzuek mekanismo soilago baten bidez erreakzionatzen dute, eskuarki a eta b bideetatik bakarrik. Mekanismo desberdinak proposatu dira bide diferente horiek azaltzeko eta interesgarria da iradokitzea ezen, espezie alkilikoen erreakzio gehienen kontrara, abiadura-konstanteak gutxitu egiten direla R erradikala primariotik sekundariora eta tertziariora pasatzen denean, eta horretarako ez dago azalpen teoriko asebetegarririk.

**4.5. taula. Abiadura-konstanteak $RO_2 + RO_2$ konbinazio-erreakzioentzat ($k_7$), eta $RO_2 + HO_2$ erreakzioentzat ($k_8$), 298 K-ean eta haien aldakuntza *T*-rekiko ($k = A\ e^{-B/T}$)**

| $RO_2 + RO_2$ | $k \times 10^{13}$ ($cm^3 molekula^{-1} s^{-1}$) | $A \times 10^{13}$ ($cm^3 molekula^{-1} s^{-1}$) | B (K) | Beste |
|---|---|---|---|---|
| $k_7$ | 3,5 | 1,03 | –365 | |
| $CH_3O_2 + CH_3O_2$ $k_{7,b}$ | 1,3 | 7,4 | –520 | |
| $C_2H_5O_2 + C_2H_5O_2$ $k_7$ [d] | 0,76 | 0,76 | 0 | $(k_{7,a}/k_7)_{298} = 0,63$ $(k_{7,b}/k_7)_{298} = 0,37$ |
| $n$-$C_3H_7O_2 + n$-$C_3H_7O_2$ [b] | 3,0 | | | |
| $k_{7,a}$ | 0,0056 | | | |
| $i$-$C_3H_7O_2 + i$-$C_3H_7O_2$ [b] | 0,010 | 16 | 2200 | |
| $k_{7,b}$ | 0,0044 | | | |
| *ziklo*-$C_6H_{11}O_2$ + *ziklo*-$C_6H_{11}O_2$ [a] | 0,284 | | | $(k_{7,b}/k_7)_{298}$ =0,29 |
| $CH_3O_2 + C_2H_5O_2$ [d] | 2,0 | | | $(k_{7,b}/k_7)_{298}$ =0,48 |
| $CH_3O_2 + (CH_3)_3CO_2$ [d] | 0,031 | 3,8 | 1430 | $(k_{7,b}/k_7)_{298}$ =0,13 |
| $CH_3O_2 + c$-$C_6H_{11}O_2$ [a] | 0,90 | | | $(k_{7,b}/k_7)_{298}$ =0,31 |
| $CH_3O_2 + HO_2$ [d] | 52 | 3,8 | –780 | |
| $CH_3CH_2O_2 + HO_2$ [d] | 69 | 6,4 | –710 | |
| $(CH_3)_3CH_2CO_2 + HO_2$ [a] | 150 | 1,43 | –1380 | |
| *Ziklo*- $C_6H_{11}O_2 + HO_2$ [a] | 170 | 2,6 | –1245 | |
| $n$-$C_{10}H_{21}O_2 + HO_2$ [e] | 195 | | | |
| $n$-$C_{14}H_{29}O_2 + HO_2$ [e] | 211 | | | |

[a](Atkinson, 1997) ; [b]IUPAC, II. Bol.; [c] NASA, 14. Ebal.; [d] IUPAC, datu gaurk.; [e] Balio gomendatuak (Calvert *et al.,* 2008).




**4.1. eskema.**

iii) *Erreakzioak hidroperoxilo erradikalekin*

Hidroperoxiloarekin gertatzen diren erreakzioak sinpleagoak direla dirudi, ondoko erreakzio estekiometrikoaren arabera:

$$RO_2 + HO_2 \xrightarrow{k_8} ROOH + O_2$$

eta erreakzio horren abiadura-konstanteen balioak askoz handiagoak dira deskonposizio bimolekularrari dagozkionak baino, 4.5. taulan ikusten den moduan. Taula berean ere ikusten da nola erreakzioaren abiadura areagotu egiten den peroxi erradikalaren konplexutasuna areagotzen den heinean.

iv) *Alkilperoxi erradikalen gaueko kimika*

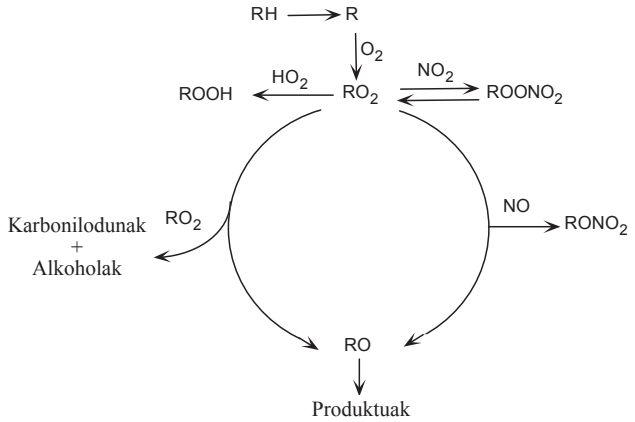
Giltza-erreakzioa, $NO_3$ erradikalekin gertatzen dena da:

$$RO_2 + NO_3 \longrightarrow RO + NO_2 + O_2$$

Erreakzio hori, nolabait, (4.6) erreakzio diurnoaren baliokide nokturnoa da, eta erreakzio-abiadurak bizkor samarrak dira. Zehazki, erreakzio horren koefiziente zinetikoek balio hauek dituzte metilperoxiloarentzat eta etilperoxiloarentzat: $k = (1{,}0 - 1{,}2) \times 10^{-12}$ cm$^3$ molekula$^{-1}$ s$^{-1}$ eta $2{,}3 \times 10^{-12}$ cm$^3$ molekula$^{-1}$ s$^{-1}$, hurrenez hurren (IUPAC, datu gaurk.).

v) *Laburpena*

Troposferaren atal nagusienean, non NO-a kontzentrazio nahikoan baitago, R alkilo erradikalek $O_2$ gehitzen dute, eta alkilperoxilo erradikalak, $RO_2$, formatu. Horiek NO-a oxidatu egiten dute, $NO_2$-raino, beraiek alkoxi erradikalak, RO, bilakatuz, edo/eta NO-a adizionatzen dute, nitrato egonkorrak formatzeko. NO-aren kontzentrazioa baxua denean, alkilperoxiloen erreakzioa hidroperoxilo erradikalekin garrantzitsua da. 4.2. eskemak (Atkinson, 1998) prozesu-serie hori laburkiro deskribatzen du.



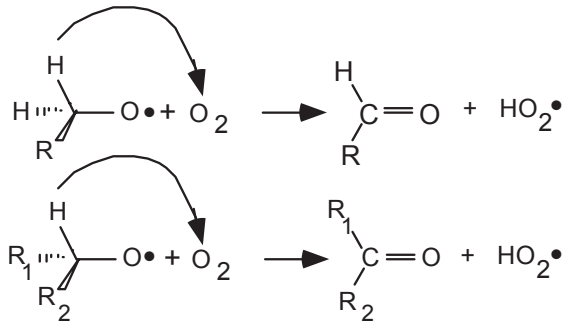

**4.2. eskema.**

## *4.5. ALKOXILO ERRADIKALEN ERREAKZIOAK*

Formatu diren alkoxilo erradikalek kimika atmosferiko interesgarria dute, zeren haien bilakaerak, hein handi batean, determinatzen baitu oxidazio-prozesu atmosferikoetan formatutako produktuen izaera: erradikal batzuek ia-ia soilik $O_2$-arekin erreakzionatzen dute, beste batzuek, C–C loturaren hausturaz, deskonposaketa bizkorra jasaten dute, eta kate luzekoek isomerizazioa paira dezakete, H atomo baten erauzketa intramolekular baten bidez. Erreakzio desberdin horien konpetitibitateak kontrolatzen du, ez soilik katea karbonatuaren luzera, baizik eta molekularen oxidazio-gradua ere.

i) *Erreakzioa oxigenoarekin, eta H-aren erauzketaren beste erreakzio batzuk*

Troposferan alkoxiloek duten erreakzio primarioa oxigenoarekin dutena da. Erreakzioak —H-aren erauzketa sinplea ez dena, oraintsu egindako ikerketa teoriko batzuek frogatzen dutenez—, alkoxilo primarioen kasuan, aldehido egonkor batera eramaten du, eta, alkoxilo sekundarioen kasuan, zetona batera eramaten du, 4.3. eskeman forma orokorrean erakusten denaren arabera.




**4.3. eskema.**

4.6. taulan koefiziente zinetikoen balioak ematen dira erradikalen talde aukeratu baten kasurako. Ikusten denez, prozesuak motelak dira, seguru asko haien konplexutasunagatik (Calvert *et al.,* 2008) eta, metoxilo erradikalaren kasuan izan ezik, abiadura-koefizienteek ez dute erakusten menpekotasun behagarririk katearen tamainarekin. Aldiz, badirudi ezen H-aren erauzketa dela kanal prioritarioa halogenoekin gertatzen diren erreakzioetan ($CH_3O + X \rightarrow HCHO + HX$); prozesu horiek bizkorrak dira, metoxilo erradikalarentzat abiadura-konstanteen balioek, 298 K-ean, erakusten duten moduan (Shah *et al.,* 2001), non ez baita behatzen aldaketa berezirik halogenoaren izaerarekin:

$$CH_3O + Cl \xrightarrow{k_{Cl}} \text{Produktuak} \quad ; \quad k = (7{,}6 \pm 1{,}4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$CH_3O + Br \xrightarrow{k_{Br}} \text{Produktuak} \quad ; \quad k = (5{,}3 \pm 0{,}9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$CH_3O + I \xrightarrow{k_{I}} \text{Produktuak} \quad ; \quad k = (8{,}5 \pm 2{,}3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**4.6. taula. $O_2$ + $RO^{\bullet}$ (alkoxilo erradikalak) erreakzioen abiadura-konstanteak, 298 K-ean, eta haien aldakuntza *T*-rekin ($k_9$ = A exp(–B/*T*)** [a]

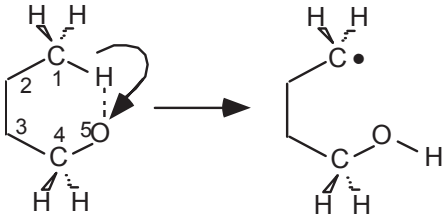
| $RO^{\bullet}$ | $10^{15} \times k_9$ ($cm^3 molekula^{-1} s^{-1}$) | $10^{14} \times$ A ($cm^3 molekula^{-1} s^{-1}$) | B (K) |
|---|---|---|---|
| $CH_3O$ [a] | 1,9 | 3,97 | 900 |
| $CH_3CH_2O$ [a] | 10 | 6,3 | 550 |
| 1-$C_3H_7O$ [b] | 10 | 2,6 | 255 |
| 2- $C_3H_7O$ [b] | 7,0 | 1,9 | 300 |
| $CH_3CH_2CH_2CH_2O$ [b] | 14 | 8,9 | 550 |
| $CH_3CH_2CHOCH_3$ [b] | 7,7 | 1,5 | 200 |
| $CH_3CH_2CHOCH_2CH_3$ [c] | 7,2 | 0,133 | -659 |
| $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O$ [c] | 9,5 | | |

[a] NASA, 15. Ebal.; [b] IUPAC, datu gaurk. [c] Hainbat iturritatik jasota, bilduta (Atkinson, 2007).

ii) *Isomerizazio-erreakzioak*

Alkoxiloek pairatzen duten bigarren erreakzio mota isomerizazio intramolekularra da. Prozesu hau erlatiboki bizkorra da, eta bertan alkoxiloa hidroxi-alkilo erradikal bilakatzen da, eta erreakzio-bidea sei kideko trantsizio-egoera batean zehar igarotzen da, 4.4. eskeman erakusten den moduan, nahiz eta bost edo zazpi kideko egoeren bidez gerta daitezkeen ere (Wallington eta Nielsen, 1999).

4.7. taulan ematen dira erradikal batzuen abiadura-koefizienteak, ziurgabetasun nabaria dutenak.




**4.4. eskema.**

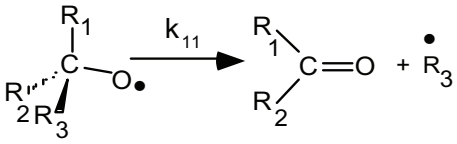
**4.7. taula. Alkoxilo erradikalen isomerizazio-erreakzioen abiadura-konstanteak, 298 K-ean eta haien aldakuntza *T*-rekin ($k_{10} = Ae^{-B/T}$)**

| $RO^{\bullet}$ | $10^{-5} \times k_{10}$, $s^{-1}$ | $10^{-10} \times$ A, $s^{-1}$ | B, K |
|---|---|---|---|
| $CH_3CH_2CH_2CH_2O$ [a] | 1,76 | 0,306 | 2909 |
| $CH_3CHOCH_2CH_2CH_3$ [a] | 4,61 | 12,3 | 3723 |
| $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2O$ [a] | 33,5 | 5,62 | 2899 |
| $CH_3CHOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ [a] | 111 | 4,05 | 2443 |
| *c*-$(C_7H_{13})O$ [b] | 5,0 | | |
| *c*-$(C_8H_{15})O$ [b] | 15 | | |
| *c*-$(C_{10}H_{19})O$ [b] | 1,4 | | |

[a] Hainbat datu bibliografikotatik kalkulatuak: [a] (Atkinson, 2007); [b] (Aschmann *et al.,* 2011).

iii) *Deskonposizio-erreakzioak*

Alkoxilo erradikalen hirugarren erreakzio-bidea haien deskonposizio termikoa da, karbonilodun konposatu baten formazioarekin (aldehidoa edo zetona) eta alkilo erradikal baten formazioarekin. Arau orokor moduan, alkoxiloaren haustura-erreakzioa alkilo erradikal egonkorrena eratzeko eran gertatzen da.




Alkoxilo erradikalen deskonposizioaren abiadura-koefizienteak determinatzea korapilatsua da zeren, batzuetan, konpetitiboak dira isomerizazio-erreakzioekin eta, gainera, karbonilo konposatuak formatzeagatik, zeren horiek, batzuetan, kointziditzen baitute erradikalek oxigenoarekin dituzten erreakzioetan formatzen direnekin. Eta horregatik, hain zuzen, bibliografian topatzen dira, alde batetik, ados ez dauden balio esperimentalak, eta, bestetik, egile askok lan teoriko ugaritan aurresandako balioen artean; lan teoriko horiek *ab initio* metodoetatik hasita, dentsitate funtzionalaren teoriaraino, eta prozesuen aktibazio-energiaren eta haien erreakzio-entalpiaren edo/eta produktuen ionizazio-potentzialen arteko egitura-aktibitate korrelazioen teorietaraino iristen dira. Adibide gisan, 4.8. taulan ematen dira egile batzuek bildutako balio esperimentalak eta duela gutxiko bi lanetan aurresandako balioak. Lehen zutabean, erradikalaren formula ematen da, bigarrenean, deskonposaketan formatutako alkilo erradikala. Hirugarrenean balio esperimentalak ematen dira, erreferentzia hauetan bildutakoak: (Johnson *et al.,* 2004), (Atkinson, 2007) eta (Calvert *et al.,* 2007), eta hurrengo zutabeetan ematen dira $k_{11}$-k *T*-rekiko duen menpekotasuna, $k_{11} = A\,T^{m}\exp(-E_a/RT)$, adierazten duten A, m eta $E_a$ parametroentzat proposatutako balioak (Curran, 2006); eta $k_{11}$ kalkulatzeko behar diren n eta $E_d$ parametroak, $k_{11} = 5{,}0\times10^{13}\,n\exp(-E_d/RT)$ adierazpenaren bidez (Atkinson, 2007).

**4.8. taula. Alkoxilo erradikalen deskonposizioaren abiadura-konstanteak, $k_{11}$, 1 atm-ean eta 298 K-ean, eta *T*-rekin ondorioztatutako menpekotasunak**

| Erradikala | Alkil erradikala | $k_{11}$ (esp), $s^{-1}$ [a,b,c] | $A10^{-20}$,$s^{-1}$ | [d] m | $E_a$, kcal/mol | n | [e] $E_d$, kcal/mol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3CH_2(O)$ | $CH_3$ | 4,8; 5($k_\infty$ ); 2($k_\infty$ ) | 1,32 | 2,02 | 20,75 | 1 | 18,1 |
| $CH_3CH_2CH_2(O)$ | $C_2H_5$ | $3{,}6\times10^2$; $1{,}7\times10^3$ | 27,2 | 2,45 | 16,97 | | |
| $CH_3CH(O)CH_3$ | $CH_3$ | $1{,}4\times10^2$; $8{,}2\times10^2$($k_\infty$); $8{,}7\times10^2$($k_\infty$ ) | 0,533 | 1,70 | 17,14 | 2 | 15,1 |
| $CH_3CH(O)\ CH_2CH_3$ | $CH_3$ | $1{,}3\times10^2$ | $4{,}38\times10^{-4}$ | 0,89 | 16,53 | | |
| $CH_3CH(O)\ CH_2CH_3$ | $C_2H_5$ | $1{,}8\times10^4$;$1{,}4\times10^4$; $2{,}5\times10^4$; $4{,}4\times10^4$($k_\infty$) | 551 | 2,76 | 13,98 | 1 | 12,5 |
| $(CH_3)_3C(O)$ | $CH_3$ | $2{,}0\times10^3$; $1{,}4\times10^3$($k_\infty$); $2{,}5\times10^3$($k_\infty$) | 159 | 2,55 | 16,84 | 3 | 14,7 |
| $CH_3CH(CH_3)\ CH_2(O)$ | i-$C_3H_7$ | $1{,}2\times10^4$; $5{,}7\times10^4$ | | | | 1 | 12,2 |
| $CH_3C(CH_3)(O)CH_2CH_3$ | $CH_3$ | $7{,}0\times10^2$ | | | | 1 | 15,8 |
| $CH_3C(CH_3)(O)CH_2CH_3$ | $C_2H_5$ | $1{,}3\times10^4$; $9{,}4\times10^5$ | | | | 1 | 13,1 |
| $CH_3CH_2CH(O)CH_2CH_3$ | $C_2H_5$ | $3{,}3\times10^4$; $3\times10^4$; $5\times10^3$($k_\infty$) | | | | 2 | 12,9 |
| $CH_3CH(O)\ CH_2CH_2CH_3$ | $C_3H_7$ | $7{,}5\times10^3$ | | | | | |
| $CH_3C(CH_3)(O)CH_3$ | $CH_3$ | $3\times10^3$ | | | | | |
| $CH_3(O)CH(CH_3)_2$ | $C_3H_7$ | $5{,}7\times10^4$ | | | | | |
| c-$C_5H_9(O)$ | $CH_2$-$(CH_2)_3$-CHO | $>10^7$ | | | | | |
| c-$(C_6H_{11})(O)$ | $CH_2$-$(CH_2)_4$-CHO | $5\times10^4$ | | | | | |

[a] (Johnson *et al.,* 2004); [b] (Atkinson, 2007); [c] (Calvert *et al.,* 2008); [d] (Curran, 2006); [e](Atkinson, 2007).

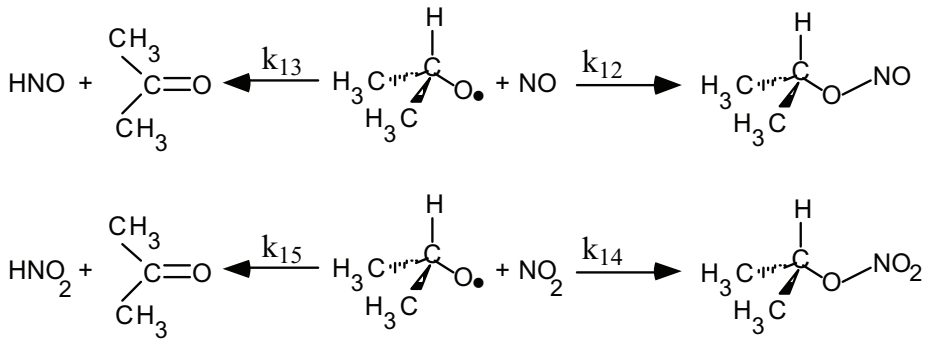
Etoxilo erradikalen deskonposaketak formaldehidoa eta metilo erradikala ematen ditu, eta 1-propoxilo erradikalarenak formaldehidoa eta etilo erradikala. Bi deskonposaketa-kanal desberdin erakusten dituen erradikal txikiena 2-butoxilo erradikala da:

$$CH_3CH_2CH(O)CH_3 \xrightarrow{+M} C_2H_5 + CH_3CHO$$
$$CH_3CH_2CH(O)CH_3 \xrightarrow{+M} CH_3 + C_2H_5CHO$$

eta lehen kanala da hobesten dena. Hurrengo erradikal linealek antzeko portaera dute; horrela, 2-pentoxiloaren bi kanalek propil edo metil erradikalen formaziora daramate, dagozkien aldehidoekin batera.

iv) *Erreakzioak nitrogeno oxidoekin*

Giro urbanoetan, alkoxilo erradikalek erreakzionatzen dute bai oxido nitrikoarekin eta bai nitrogeno dioxidoarekin. Erreakzioak bi kanalen bidez gertatzen dira: bata, oxidoen adizioa alkoxiloari, alkilnitrito (edo alkilnitrato) bat eratuz, eta bestea, hidrogeno atomo baten erauzketa-erreakzioa, azido hiponitrosoaren (edo nitrosoaren) formazioarekin eta karbonilodun konposatu baten formazioarekin, 4.5. eskeman erakusten den moduan.



**4.5. eskema.**

4.9. taulan ematen dira zenbait $RO + NO$ (edo $NO_2$) + M prozesuren koefiziente zinetikoak, 298 K-ean eta 1 bar airean, eta, ikusten denez, erauzketa-prozesuak minoritarioak dira. Erreakzio-abiaduraren dependentzia tenperaturarekin txikia da eta aktibazio-energia negatiboduna, koefiziente zinetiko globalaren, $k = (k_{12} + k_{13})$, ondoko balioek erakusten duten moduan:

$$k(C_2H_5O) = 2{,}0\times10^{-11}e^{72/T}\ ,$$
$$k(i-C_3H_7O) = 8{,}9\times10^{-12}e^{398/T}\ ,$$
$$k(n-C_3H_7O) = 1{,}2\times10^{-11}e^{349/T}\ ,$$
$$k(2-C_4H_9O) = 7{,}5\times10^{-12}e^{358/T}$$

Lehen hiru datuak: (Fittschen *et al.,* 1999) eta atzena: (Deng *et al.,* 2000).

**4.9. taula. Alkoxi erradikalen eta nitrogeno oxidoen arteko koefiziente zinetikoak ($cm^3$ $molekula^{-1}$ $s^{-1}$), 1 bar airean eta 298 K-ean[a]**

| Alkoxi erradikala | $k_{12}\times10^{11}$ | $k_{13}\times10^{12}$ | $k_{14}\times10^{11}$ | $k_{15}/k_{14}$ |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3O$ | 3,3 | 2,3 | 1,5 | ≈ 0,02 |
| $CH_3CH_2O$ | 4,4 | 11 | 2,8 | 0,1 |
| $CH_3CH_2CH2O$ | 3,8 | | 3,6 | <0,2 |
| $CH_3CHOCH_3$ | 3,4 | 6,5 | 3,4 | <0,2 |

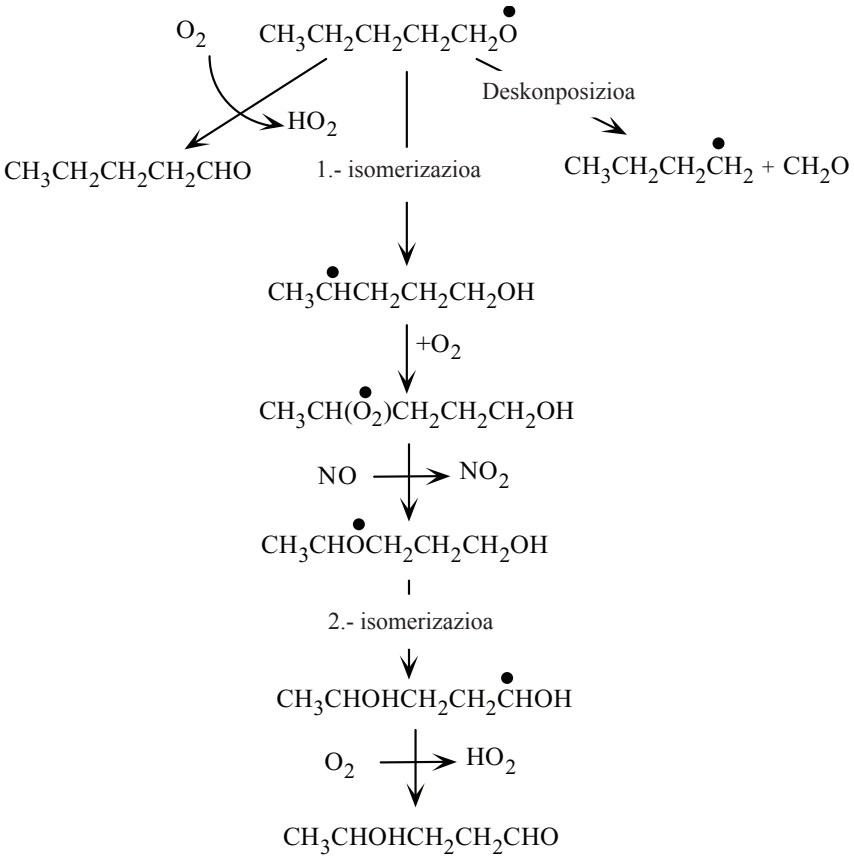
[a] IUPAC, II. Bol.

v) *Laburpena*

Ohiko baldintza atmosferikoetan, nitrogeno oxidoekin gertatzen diren erreakzioak arbuiagarriak dira, prozesu hauen eta beste prozesuen bizitza-denboren arteko erkaketa eginez ondoriozta daitekeen moduan. Horrela, [NO] batez bestekoa 50 ppb dela suposatuz, NO-aren batez besteko bizitza, $CH_3O$ erradikalaren aurrean,

$\tau_{(CH_3O+NO)} = 0{,}023$ s da, (4.1)-etik kalkulatuta, abiadura-koefiziente globalaren balioa, ($k_{12} + k_{13}$), 4.9. taulatik hartuta; balio hori $NO_2$-arekin gertatzen den erreakzioarentzat ordena berekoa da. Antzeko kalkulu bat egonaldi-denborarako atmosferako $O_2$-arekin, $\tau_{(CH_3O+O_2)} = 2{,}7\times10^{-5}$ $2{,}7\times10^{-5}$ s-ko balioa lortzen da, hots, erreaktibitatea 1.000 aldiz inguru handiagoa da. 2-butoxiloarentzat egindako antzeko kalkuluek, gomendatutako balioak erabiliz (IUPAC, II. bol.): $k$(RO + NO) = $3{,}2\times10^{-11}$ $cm^3molekula^{-1}s^{-1}$ eta $k$(RO + $O_2$) = $7{,}7\times10^{-15}$ $cm^3molekula^{-1}s^{-1}$, emaitza hauek ematen dituzte: $\tau_{(1\text{–butoxilo+NO})} = 0{,}023$ s eta $\tau_{(1\text{–butoxilo+}O_2)} = 6{,}6\times10^{-6}$ s. Horregatik, inguruko baldintzen funtzioz, beste prozesuak dira determinatzen dutenak zein den alkoxi erradikalen etorkizuna, zeintzuk diren formatzen diren konposatu oxigenatuak eta zein den NO $\rightarrow$ $NO_2$ transformazioen kopurua, haietatik deribatzen diren kate-prozesuetan parte hartzen dutenak. Horrela, alkoxi erradikalek $O_2$-arekin duten erreakzioa —karbonodun konposatuari dagokionean— katearen amaiera-errakzioa den bitartean, deskonposizioak eta isomerizazioak karbonodun molekulen erradikalizaera mantentzen dute. 4.6. eskemak, non 1-pentoxilo erradikalaren erreakzioak, baldintza atmosferikoetan, erakusten diren, hobe azalduko du forma daitezkeen produktuen aniztasuna. Komenigarria da azpimarratzea ezen, isomerizazioaren bideari jarraitzen dion kate-erreakzioan, bigarren isomerizazio bat gertatzen dela karbonilodun konposatu ez-erradikala lortu baino lehen, eta ez dela eman deskonposizio-erreakzioan formatutako *n*-butilo erradikalaren kate-erreakzioa, zeinean beste isomerizazio bat gertatuko baita, eta $NO_2$ gehiago formatuko da, azken hori kontaminatzaile sekundarioa den ozonoaren formazioaren eragilea.

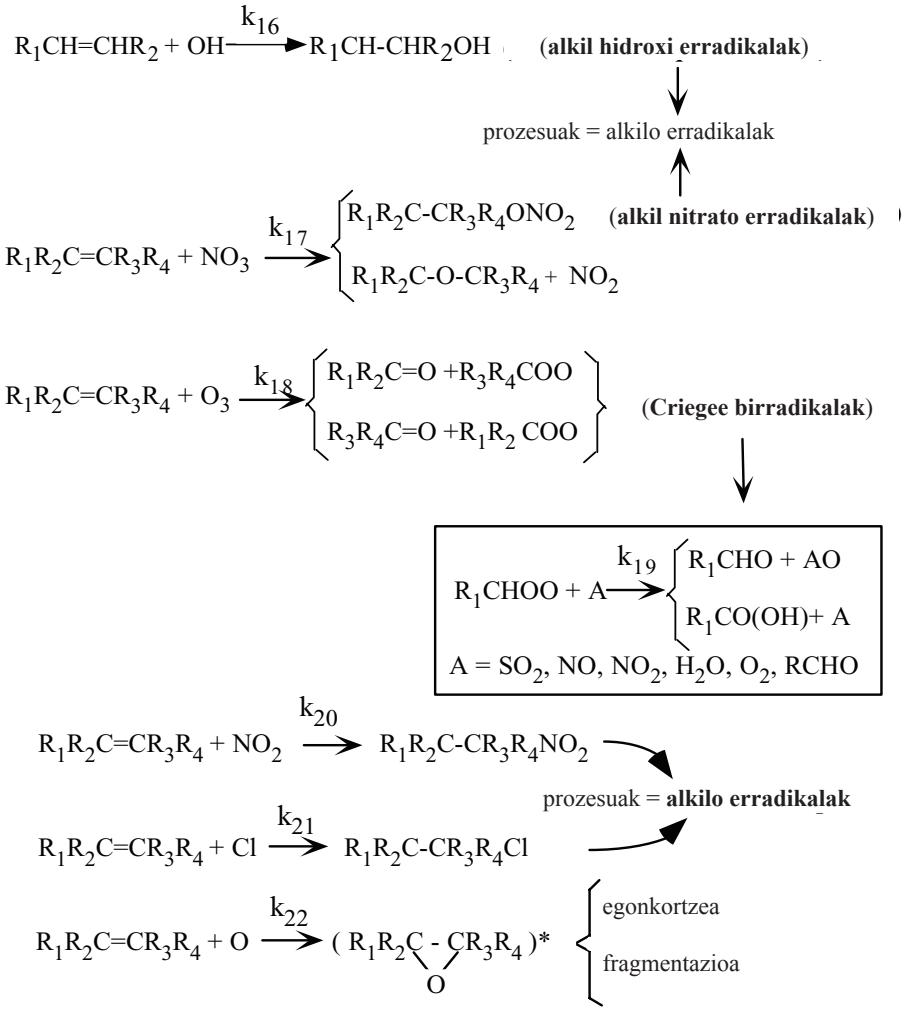
Kate luzeko alkanoen oxidazioak bizkor ematen ditu produktu oxigenatu multifuntzionalak, lurrungaitzak direnak eta, koagulazio-prozesuen bidez, aerosolak ematen dituztenak.




**4.6. eskema.**

## *4.6. ALKENOEN ERREAKZIOAK HIDROXILO ERRADIKALEKIN ETA NITRATOAREKIN*

Jadanik adierazi da (§2.8) atmosferan alkeno ugari daudela, eta haien iturri nagusiak erregai fosilen errekuntza eta landareen emisio biogenikoak dira. Lotura bikoitzen presentziaren kausaz, alkenoak alkanoak baino erreaktiboagoak dira, eta horregatik haien atmosferako egonaldi-denbora laburragoak dira, eskuarki orduen ordenakoak; lotura bikoitzek adizio-erreakzioak pairatzen dituzte OH-arekin, Cl-arekin, $NO_3$-arekin eta $O_3$-arekin. Lehen hirurek alkilo erradikalak ematera daramate, eta haien kimika, alkanoetatik datozen erradikalen kimikaren analogoa da. 4.2. koadroan laburbildu egiten dira alkenoen troposferako erreakzio primario eta sekundario garrantzitsuenak.




**4.2. koadroa. Alkenoen troposferako erreakzio primarioak eta sekundarioak.**

i) *Erreakzioak hidroxilo erradikalekin*

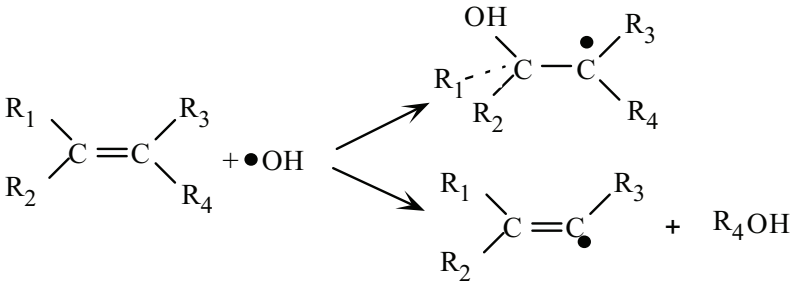
Alkenoek era nabarmenki bizkorrez erreakzionatzen dute hidroxilo erradikalekin, eta, ondorioz, koefiziente zinetikoek hartzen dituzten balioak difusioak kontrolatutako erreakzioetan lortzen diren balio tipikoetara iristen dira, 4.10. taulan behatu egin daitekeen moduan. Alkanoen eta alkenoen erreaktibitateen arteko desberdintasun gisan, aipatu behar da alkenoek, nagusiki, lotura bikoitzean eginiko adizioz erreakzionatzen dutela, β-hidroxialkilo erradikalak eratuz, nahiz eta hidrogenoaren erauzketa gertatu ere, 4.7. eskeman ikusi daitekeen moduan. 4.10. taulan ikus daitekeen moduan, koefiziente zinetikoak presioaren menpekoak dira, nahiz eta 1 bar-eko presioan haien balioak ia-ia $k_\infty$-ren balioekin bat etorri. Taulan

aktibazio-energien balio negatiboak nabarmentzen dira, erreakzioak konplexuak izatearen seinalea. Testuinguru honetan, Alvarez-Idaboy eta kolabaratzaileek kalkulatu zituzten alkenoen multzo baten aktibazio-energiak, zenbait etapatako erreakzio-mekanismo batean oinarrituta: lehen etapan, aurreoreka bat (alkeno + hidroxilo erradikal) konplexu baten formazioarekin, eta bigarrenean, aduktuaren deskonposaketarekin (Singleton eta Cvetanovic, 1976); mekanismoa 4.8. eskeman ematen da.

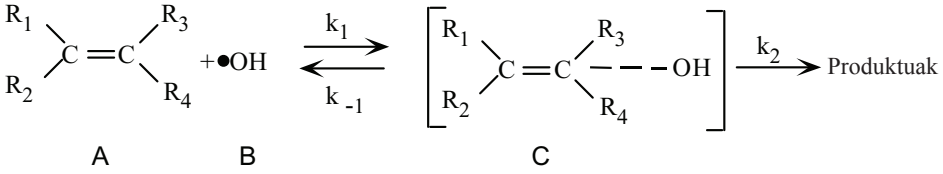
**4.10. taula. Alkeno + OH erreakzioen abiadura-konstanteak, 298 K-ean, eta haien aldakuntza *T*-rekiko ($k_{16}$ = A exp(–B/*T*)**

| Alkenoa | $10^{11} \times k_{\infty}$ (cm$^3$ molekula$^{-1}$s$^{-1}$) [c] | $k_0$, (cm$^3$ molekula$^{-1}$s$^{-1}$) | $F_{c,1}$ | *T*-rekiko aldakuntza |
|---|---|---|---|---|
| Eteno [a] | 0,79 | $8,6\times10^{-29}$ [$N_2$] | 0,48 | $k_0=8,6\times10^{-29}(T/300)^{-3,1}$ [$N_2$]<br>$k_{\infty}=9\times10^{-12}(T/300)^{-0,85}$ |
| Propeno [a] | 2,9 | $8\times10^{-27}$ [$N_2$] | 0,5 | $k_0=8\times10^{-27}(T/300)^{-3,5}$ [$N_2$]<br>$k_{\infty}=3,0\times10^{-11}(T/300)^{-1}$ |
| 1-buteno | 3,1 [a]; 3,08 [b] | | | $k=6,6\times10^{-12}\exp(465/T)$ [a] |
| *cis*-2-buteno | 5,6 [a]; 5,60 [b] | | | $k=11\times10^{-12}\exp(485/T)$ [a] |
| *trans*-2-buteno | 6,4 [a]; 6,37 [b] | | | $k=10\times10^{-12}\exp(553/T)$ [a] |
| 1-penteno [b] | 3,12 | | | |
| 1-hexeno [b] | 3,69 | | | |
| 1-hepteno [b] | 3,97 | | | |
| 1,3-butadieno [b] | 6,66 | | | |
| Ziklopenteno [b] | 5,71 | | | |
| Ziklohexeno | 6,18 [b]; 6,35 [d] | | | |
| Isopreno | 10 [a, e] ; 9,93 [b] | | | $k=2,7\times10^{-11}\exp(390/T)$ [a];<br>$k=3,1\times10^{-11}\exp(350/T)$ [e] |
| Kanfeno [b] | 5,33 | | | |
| 2-kareno [b] | 7,95 | | | |
| Limoneno | 16,9 [b] ; 16,1 [c] | | | $k=42,0\times10^{-12}\exp(401/T)$ [c] |
| α-Felandreno [b] | 31,1 | | | |
| β-Felandreno [b] | 16,8 | | | |
| α-Pineno | 5,3 [a];5,05 [c] ;5,33 [b] | | | $k=1,17\times10^{-11}\exp(436/T)$ [c] |
| β-Pineno | 7,05 [c] ; 7,84 [b] | | | $k=14,7\times10^{-12}\exp(467/T)$ [c] |
| Sabineno | 11,7 [b] | | | |
| Terpinoleno | 22,6 [b] | | | |

[a] IUPAC, datu gaurk.; [b] Hainbat egileren datuak hemen bilduta: (McGillen *et al.,* 2006) ; [c] (Gill eta Hites, 2002); [d] (Aschmann *et al.,* 2012); [e] NASA, 17. Ebal.



**4.7. eskema.**



**4.8. eskema.**

Erreakzioaren abiadura eta konplexuaren formazio-abiadura, hurrenez hurren, honela datoz:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = -k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] + k_{-1}[\mathrm{C}] \qquad (4.8)$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_1[\mathrm{C}] - k_2[\mathrm{C}] \approx 0 \qquad (4.9)$$

baldin eta egoera estazionarioaren hurbilketa egokia dela suposatzen bada. (4.9)-tik C-ren kontzentrazio estazionarioa askatuz eta haren balioa (4.8)-an ordezkatuz, zera lortzen da:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} \approx -\frac{k_1\, k_2}{k_{-1} + k_2}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \qquad (4.10)$$

Azken ekuazio horren arabera, zinetika bi ordenakoa izango litzateke, bat ordenakoa erreaktibo bakoitzarekiko, eta behaturiko koefiziente zinetikoa ondoko hau litzateke:

$$k_{16} = \frac{k_1\, k_2}{k_{-1} + k_2} \qquad (4.11)$$

$k_{-1}$-en energia-langa, gutxi gorabehera, $k_2$-ren berdina den arren, errebertsio-erreakzioaren entropia-aldaketa askoz handiagoa da produktuen formazioaren

prozesua baino, eta, beraz, $k_{-1} >> k_2$ beteko dela espero daiteke; (4.11) sinplifikatu egiten da eta honela geratzen da:

$$k_{16} \approx k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \tag{4.12}$$

eta kontuan hartuta Arrhenius-en ekuazioa: $k_v = A\, e^{-E/kT}$, abiadura-konstantea prozesu elementalen frekuentzia-faktoreen, $A_i$, funtzioz eta aktibazio-energien, $E_i$, funtzioz:

$$k_{16} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} e^{-\frac{E_1+E_2-E_{-1}}{RT}} = A_{16} e^{-\frac{E_{16}}{RT}} \tag{4.13}$$

$E_1$ aktibazio-energia ia-ia zero da, eta prozesu globalaren aktibazio-energia honela geratuko da:

$$E_{16} \approx E_2 - E_{-1} = (E_{ET} - E_C) - (E_C - E_R) \tag{4.14}$$

non ET, trantsizio-egoera baita, eta R, erreaktiboak. Metodo kuantikoak erabiliz, bitarteko egituren eta trantsizio-egituren energiak prezisio handi samarrarekin kalkula daitezke. Kalkulu kuantikoaren sakontasunean sartu gabe, Alvarez-Ibadoy eta kolabaratzaileek $E_{16}$-rentzat ondoko balioak lortzen dituzte, beste balio batzuen artean: –4,6 (eteno); –8,6 (propeno), –12,3 (metilpropeno) eta –14,2 (*cis*-2-buteno), denak kJ·mol$^{-1}$-etan. Are gehiago, suposatuz 4.8. eskeman ematen den oreka bizkorra dela, $k_{16}$ honela idatz daiteke:

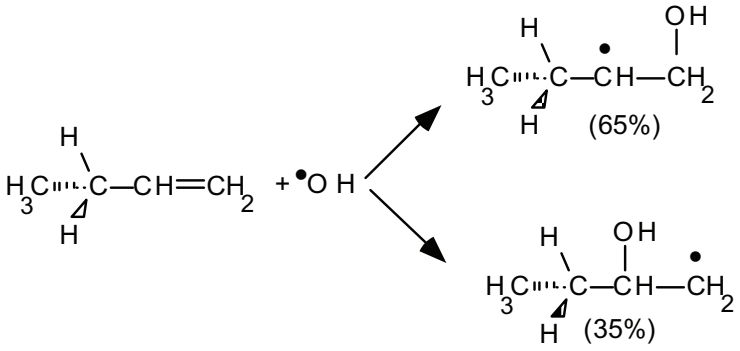
$$k_{16} \approx k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} = K\, k_2$$

hau da, oreka-konstantearen eta produktuen formazio-prozesuaren koefiziente zinetikoaren funtzioz idatz daiteke. *K*-ren balioa Termodinamika Estatistikoaren bidez ebalua daiteke, eta $k_2$, Trantsizio Egoeraren Teoriaren bidez, eta honela gertatzen da:

$$k_{16} = \frac{Z_C}{Z_R} e^{-\frac{E_{-1}}{RT}} \kappa \frac{kT}{h} \frac{Z_{ET}}{Z_C} e^{-\frac{E_2}{RT}} \tag{4.15}$$

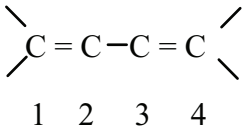
non $Z_i$, konplexuaren, erreaktiboen eta trantsizio-egoeraren partizio-funtzioak diren; $\kappa$, transmisio-koefizientea (kasu honetan, praktikan, unitatearen berdina), eta *k* eta *h*, Boltzmann-en eta Planck-en konstanteak, hurrenez hurren. Etenoarentzat kalkulaturiko balioa, $k_{16} = 11{,}7 \times 10^{-12}$ cm$^3$ molekula$^{-1}$ s$^{-1}$ (Alvarez-Ibadoy *et al.,* 2000), (4.10) taulan eman den balio esperimentalarekin konparagarria da.

Gorago aipatu zen moduan, erauzketa-erreakzioaren etekin erlatiboa minoritarioa da, eta soilik hidrokarburo oso adarkatuetan irits daiteke % 10-15erainoko balioetara. Alkenoetan, eta lotura bikoitz ez-konjokatuak dituzten dieno edo trienoetan, OH-aren adizioa gerta daiteke lotura bikoitza duten bi karbonoetatik edozeinean, nahiz eta, orokorrean, esan daiteke erreakzioa gertatzen dela erradikal egonkorrena lortzeko moduan. Beraz, esan ahal izango da erradikal bat egonkorragoa izango dela zenbat eta adarkatuagoa izan: tertziarioak egonkorragoak dira sekundarioak baino, eta sekundarioak primarioak baino. Esaterako, 1-butenoak OH-arekin erreakzionatzen du 4.9 eskeman agertzen diren erradikalak emateko, eta bertan ikus daitezke etekin erlatiboak.




**4.9. eskema.**

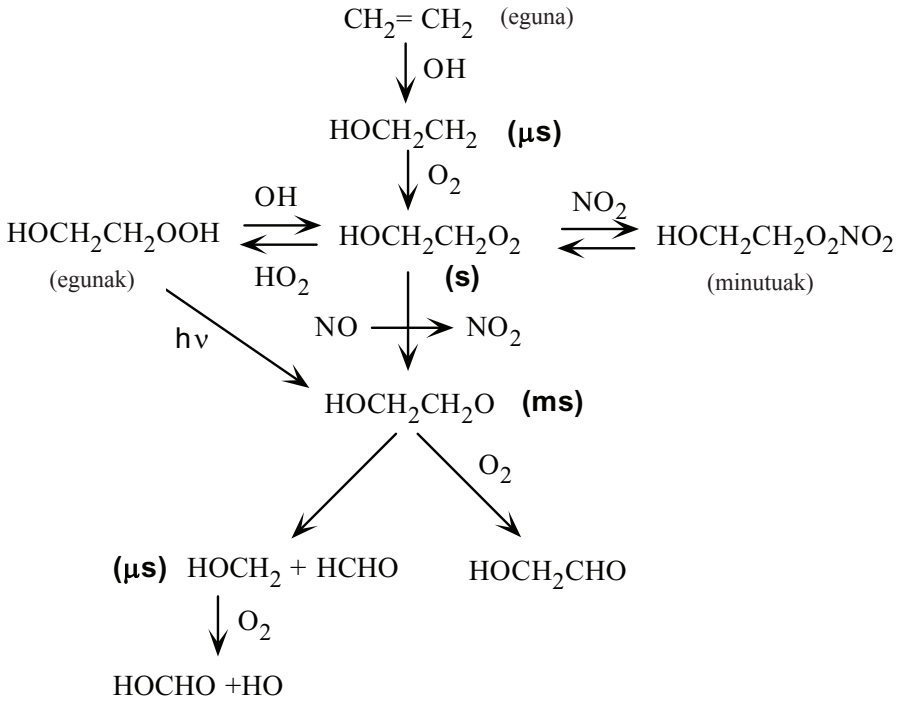
Lotura konjokatuak dituzten dienoetan, adizioa 1 edo/eta 4 posizioetan gerta daiteke:




eta lortutako β-hidroxialkilo erradikala isomerizatu egin daiteke, δ-hidroxialkil alilo erradikal bat emanez.

Zer esanik ez dago, adizio-prozesuen bidez zein abstrakzio-prozesuaren bidez lortutako erradikalak alkilo erradikal ordezkatuak dira, eta troposferan pairatuko dituzte erradikalek pairatzen dituzten erreakzio berberak, jadanik aztertuak izan direnak eta (4.1) koadroan laburbilduta daudenak, edo (4.2) eta (4.5) eskemetan eman zirenak. Zehatzago, formatutako β-hidroxialkil erradikalek (esaterako, 4.9. eskemakoak) $O_2$ batekin erreakzionatuko dute, β-hidroxialkil peroxi erradikalak emateko, eta horiek $NO_2$-arekin erreakzionatuko dute (β-hidroxialkil nitratoak formatuz, termikoki labilak direnak), edo $HO_2$-arekin (β-hidroxialkil peroxidoak formatuz), edo NO-arekin, β-hidroxialkil alkoxi erradikalak formatuz. Erradikal

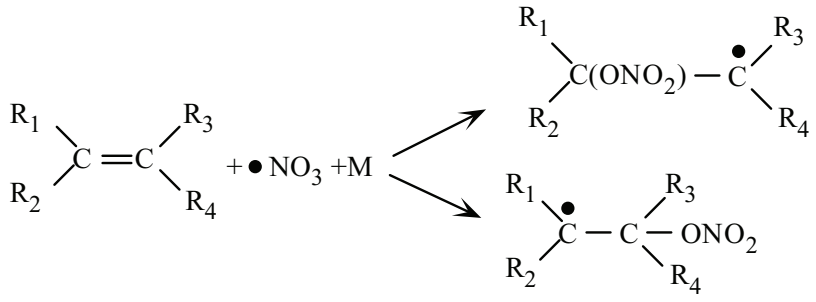
horiek, alkanoen kasuan moduan, $O_2$-arekin erreakziona dezakete, deskonposa daitezke edo isomerizatu, 1,5-H tansposizioaren bidez, eta sei kidedun trantsizioko egoera zikliko bat formatu. Inguruko tenperaturan, etilenotik datorren hidroxialkil peroxi erradikalak $O_2$-arekin erreakzionatuko du (% 20) eta deskonposatu egingo da; aldiz, propenotik, 1-butenotik eta trans-2-butenotik datozenak deskonposatzen dira, nagusiki α-hidroxialkil erradikal laburragoak emateko. Hala ere,1-pentenoari, 1-hexenoari edo 1-heptenoari OH-a adizionatu ondoren formatutako β-hidroxialkil alkoxi erradikalek konpetitu egiten dute deskonposizioaren eta isomerizazioaren artean; azken hori —isomerizazioa— hainbat terpenorekin halaber gertatuz (Atkinson, 2000). 4.10. eskeman (Wallington eta Nielsen, 1999) erakusten da etenoaren degradazio atmosferikoa, hidroxilo erradikalek hasitakoa; bertan ematen dira tarteko konposatu desberdinen atmosferako bizitza-denborak. Goi-hidrokarburoentzat, propeno, 1-buteno eta 2-buteno, NO-aren presentzian formatutako produktuak berdinak dira, eta formazio horretan ez du eraginik hasiera batean zein karbono atomori adizionatzen zaion OH erradikala; propenoaren kasuan, azetaldehido + formaldehido formatuz; 1-butenoaren kasuan, propanal + formaldehido eta 2-butenoaren kasuan, bi molekula formaldehido.




**4.10. eskema.**

ii) *Erreakzioak nitrato erradikalarekin*

Nitrato erradikalak lotura bikoitzarekin adizioz erreakzionatzen du, β-nitrooxoalkilo erradikalak eratuz, (4.11) eskeman orokorrean adierazten den moduan. OH-aren adizioa elektrofilikoa da, eta $NO_3$-aren afinitate elektronikoa OH-arena baino handiagoa denez, adizio-prozesuak gailendu egingo dira OH-aren kasuan baino gehiago, eta praktikan esklusiboak izango dira. $NO_3$-aren adizioa nagusiki gutxien ordezkatutako karbonoaren gainean gertatzen da, eta erreakzio-abiadura handiagotu egiten da talde elektroi-emaileekin (hala nola metiloa) ordezkatze-gradua handiagoa den heinean, hau da, katearen tamainarekin eta adarkatzearekin; horrela ikus daiteke 4.11. taulan ematen diren koefiziente zinetikoen balioak aztertuz. Taulan ematen diren balioak, eta 4.10. taulan OH-aren erreakzioari dagozkion balioak elkarrekin erkatuz, zera ondorioztatzen da, oro har, $NO_3$-arekin gertatzen diren erreakzioak motelagoak direla, baina kontuan hartzen denean OH-aren kontzentrazioa $NO_3$-arena baino baxuagoa dela zenbait magnitude-ordenatan, eta $NO_3$-arekin hasitako oxidazio-prozesuek lehiatu egin daitezke, eta batzuetan gainditu, OH-arekin hasitakoak, jadanik 4.1. taulan *trans*-2-butenoaren bizitza-denborekin ikusi zen moduan. Puntu honetan sakonduz, bi hidrokarburo biogenikoen kasuan, limonenoaren eta α-pinenoaren batez besteko bizitza-denbora nokturnoak 5,5 min eta 2,7 min dira, hurrenez hurren (batez besteko nokturnoa, $[NO_3]$-arentzat, $5 \times 10^8$ molekula $cm^{-3}$), eta dagozkien batez besteko bizitza-denbora diurnoak 5,1 eta 1,6 ordu dira, hurrenez hurren (batez besteko diurnoa, [OH]-arentzat, $1 \times 10^6$ molekula $cm^{-3}$). Balio horiek bermatzen dute gaueko kimikan $NO_3$-ak joka dezakeen paper garrantzitsua.




**4.11. eskema.**

**4.11. taula. $NO_3$ + alkeno erreakzioen abiadura-konstanteak, 298 K-ean, eta haien aldakuntza *T*-rekin ($k_{11}$ = A exp(–B/*T*).**

| Alkenoa | $10^{14} \times k_{17}$ ($cm^3$ $molekula^{-1}s^{-1}$) | $10^{12} \times$ A ($cm^3$ $molekula^{-1}s^{-1}$) | B (K) |
|---|---|---|---|
| Eteno | 0,021[a]; 0,0224[b] | 3,3[a] | 2880[a] |
| Propeno | 0,95[a]; 0,979[b] | 0,46[a] | 1155[a] |
| 1-buteno | 1,3[a]; 1,04[b] | 0,32[a] | 950[a] |
| *cis*-2-buteno | 35[a]; 38[b] | | |
| *trans*-2-buteno | 39[a]; 37,4[b] | [c] | [c] |
| 1,3-butadieno | 9,71[b] | | |
| 1-penteno | 6,86[b]; 1,50 (296 K)[d] | | |
| 1-hexeno | 6,86[b]; 1,80 (296 K)[d] | | |
| Ziklopenteno | 37,9[b]; 70[f] | 5,2[f] | –1329[f] |
| Ziklohexeno | 54,3[b] | | |
| Isopreno | 70[a]; 68,6[b]; 73[g] | 3,15[a]; 3,3[g] | 450[a, g] |
| Kanfeno | 65,6[b]; 62[e] | 3,1[e] | 481[e] |
| 2-kareno | $1{,}68\times10^3$[b] | 1,3[e] | –759[e] |
| Limoneno | $9{,}4\times10^2$[b] | | |
| α-Felandreno | $3{,}90\times10^3$[b] | 2400[e] | 1251[e] |
| β-Felandreno | $7{,}97\times10^2$[b] | | |
| α-Pineno | $6{,}2\times10^2$[a]; $5{,}83\times10^2$[b] | 1,2[a] | –490[a] |
| β-Pineno | $2{,}81\times10^3$[b]; $2{,}1\times10^2$[e] | 160[e] | 1248[e] |
| Sabineno | $9{,}81\times10^2$[b] | 240[e] | 950[e] |
| Terpinoleno | $5{,}20\times10^3$[b] | | |

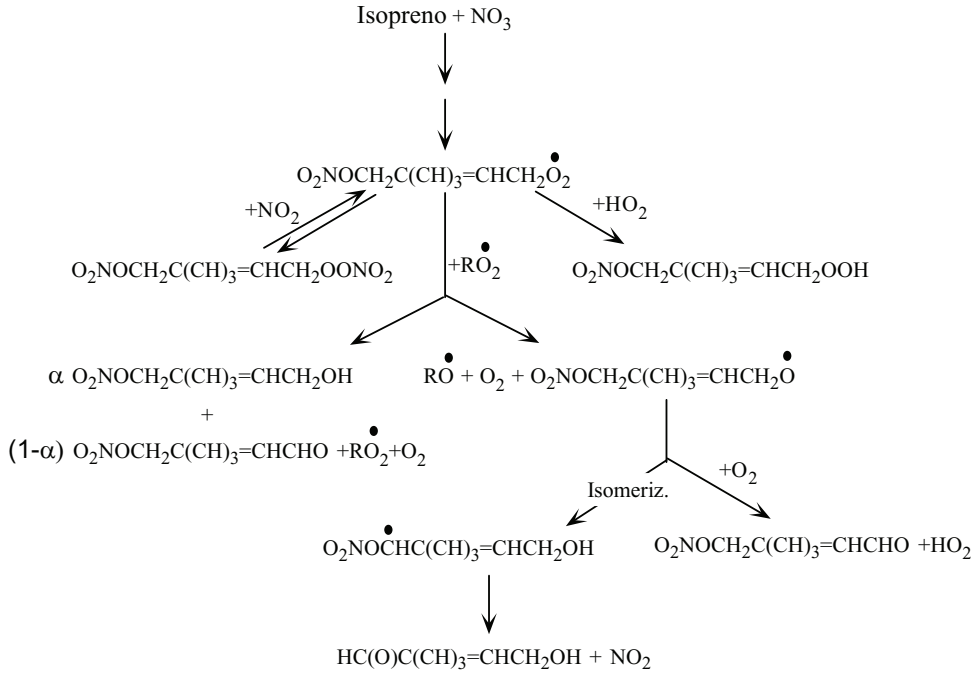
[a] IUPAC, datu gaurk.; [b] Egile desberdinen datuak, hemen batuak (McGillen *et al.,* 2006); [c] $k$=$1{,}78\times10^{-12}\exp(-530/T) + 1{,}28\times10^{-14}\exp(570/T)$; [d] (Aschmann eta Atkinson, 2011); [e] (Martínez *et al.,* 1998) ; [f] (Martínez *et al.,* 1999); [g] NASA, 17. Ebal.

β-nitrooxoalkil edo β-alkil nitrato erradikalak erradikal alkiliko ordezkatuak dira, eta OH-arekin lortzen ziren β-hidroxialkil erradikalekin gertatzen zen era analogo batean, alkilo erradikalentzat 4.1. koadroan edo 4.10. eskeman ematen zen prozesuen segidari jarraituko diote. Zehatzago, formatutako β-nitrosoalkil erradikalek (adibidez, 4.10. eskemakoek) $O_2$-arekin erreakzionatuko dute β-nitrosoalkil peroxi erradikalak emateko, eta horiek $NO_2$-arekin erreakzionatu ahal izango dute (peroxi-nitratoak eratuz, termikoki ezegonkorrak; $NO_3$ erradikalak, $HO_2$-a, eta beste peroxi batzuk), edo $HO_2$-arekin edo bere buruarekin... eta NO-arekin, nahiz eta kasu horretan salbuespen bat egin behar den, ondorio atmosferikoak dituena. §3.7an adierazi zenez, $NO_3$-aren kontzentrazioak bere lehen gaiek mugatuta ditutzte, eta ondoko erreakzioek ere:

$$NO_3 + NO \rightarrow 2\ NO_2 \qquad (3.37)$$

$$NO_3 + NO_2 + M \rightleftarrows N_2O_5 + M \qquad (3.38)$$

eta bi erreakzio horietatik lehena oso bizkorra da. Horrek suposatzen du ezen, goiko erreakzio-sekuentzia hasteko $NO_3$-a presente badago, erreakzioa bakarrik gertatuko dela [NO] oso baxua denean, eta orduan NO-ak ez du parte hartuko β-nitroalkil peroxi erradikalekiko erreakzioan. Ez da horren kritikoa edo mugatzailea $NO_2$-aren presentzia, zeren eta (3.38) orekan, $N_2O_5$-ak parte har dezake $NO_3$-aren (eta $NO_2$-aren) hornitzaile gisan. Prozesuen sekuentzian, β-nitroalkil peroxi erradikalek nitratoalkoxiak emango dituzte, haien erreakzio-kanal desberdinekin. Hala ere, eta Atkinson-ek ohartarazten duenez, gaur egun arte ez dago metodorik kanal desberdinen garrantzia erlatiboa aurresateko, eta adibide moduan 4.12. eskeman sartzen dira nitroalkil peroxi erradikalaren erreakzio ustez gailenak, isoprenoaren $NO_3$-aren bidezko oxidazioan (Atkinson, 2000).




**4.12. eskema.**

## *4.7. ALKENOEN ERREAKZIOAK OZONOAREKIN: CRIEGEE BIRRADIKALAK*

i) *Erreakzioa ozonoarekin*

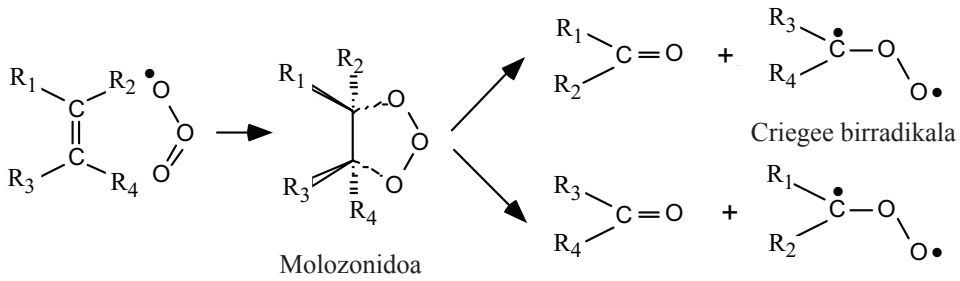
Ozonoak eragindako alkenoen oxidazioa da atmosferan gertatzen diren eta nolabaiteko garrantzia duten oxidazio-prozesuetatik erradikalen bidez hasten ez den gutxitarikoa. Lotura bikoitzen gainean gertatzen den ozonoaren adizioa, sintesi organikoan ongi ezagutzen den erreakzio mota garrantzitsua da, nahiz eta ez horrenbeste izan gas-fasean. Ozonoaren bidezko alkenoen oxidazio atmosferikoak sortzen duen interesaren parte bat OH erradikalak ekoitzi egin daitezkeelako da, bai hirietako bai landetako atmosferetan, argiaren presentzian zein absentzian. 4.12. taulan ematen dira zenbait alkenok ozonoarekin dituzten erreakzioen abiadura-koefizienteak. Oro har, erreakzio horiek motelagoak dira hidroxilo erradikalen adizio-erreakzioak baino. Hala ere, ozonoa atmosferan ugariagoa denez (kalkuluak egiteko hartu den kontzentrazioa 100 ppb dela suposatu da), alkenoen erreakzioa ozonoarekin bide alternatibo bat izan daiteke OH erradikalen adizioaren aurrean, $NO_3$-arekin gauez gertatzen zen moduan. Limonenoaren eta $\alpha$-pinenoaren batez besteko bizitza-denborak, troposferako ozonoaren aurrean, 34 min eta 78 min dira orain, hurrenez hurren, eta horrek erakusten du, berriro, ozonoa OH-arekin konpetitiboa izan daitekeela oxidazio atmosferikoaren prozesuetan.

Aspalditxotik jakina zen alkenoen eta ozonoaren arteko erreakzioak nahaste konplexu bat ematen duela: aldehidoak, zetonak, azido karboxilikoak, ura, eta karbono monoxidoa eta dioxidoa. Uste da erreakzioaren lehen urratsa ozonoaren adizio elektrofilikoa dela lotura bikoitzaren gainean, tarteko konposatu bat formatzeko, *ozonido primario* edo *molozonido* izena hartzen duena —4.13. eskeman adierazten da—, eta konposatu hori bi moduz zatitu egin daiteke, bi konposatu karbonilodun emanez eta bi konposatu berri emanez, *Criegee birradikal* izena hartzen dutenak, oso erreaktiboak direnak, zeren bibrazionalki eszitatuta baitaude (* sinboloak energia-soberakin hori adierazten du). Birradikal horiek, bere aldetik, pusketa txikiagoetan zatitzen dira, salbu eta parte bat, zeina hirugarren gorputz batekin kolisionatuz egonkortzen baita. $R_3R_4CO_2$ birradikalaren etekina (4.13. eskemako goi-bide erreaktiboa), 0,28 eta 0,82 artean dago, lotura bikoitzaren $R_i$ ordezkatzailearen naturaren eta kopuruaren arabera (Grosjean eta Grosjean, 1997).

**4.12. taula. $O_3$ + alkeno, zikloalkeno eta dialkenoen arteko erreakzioen abiadura-konstanteak, 298 K-ean, eta haien aldakuntzak *T*-rekiko ($k_{18}$ = Aexp(–B/*T*).**

| Alkenoa | $10^{18} \times k_{18}$ ($cm^3molekula^{-1}s^{-1}$) | $10^{15} \times$ A ($cm^3molekula^{-1}s^{-1}$) | B (K) |
|---|---|---|---|
| Eteno | 1,6[a]; 1,68[b]; 1,7[c] | 9,1 [a]; 12[c] | 2580 [a]; 2630[c] |
| Propeno | 10[a]; 10,4[b]; 11[c] | 5,5 [a]; 6,5[c] | 1880 [a]; 1900[c] |
| 1-buteno | 9,6[a]; 9,18[b] | 3,55 [a] | 1745 [a] |
| *cis*-2-buteno | 125[a]; 131[b] | 3,2 [a] | 965 [a] |
| *trans*-2-buteno | 190[a]; 190[b] | 6,6 [a] | 1060 [a] |
| 1,3-butadieno | 6,55[b] | | |
| 1-penteno | 8,74 [b] | | |
| 1-hexeno | 10,1 [b] | | |
| Ziklo-penteno | 565 [b] | | |
| Ziklo-hexeno | 79 [b] | | |
| Isopreno | 12,7[a]; 14,0[b]; 13[c] | 10,3 [a]; 10[c] | 1995 [a]; 1970[c] |
| Kanfeno | 0,45[b] | | |
| 2-kareno | 236 [b] | | |
| Limoneno | 201[b] | 2,95[d] | 783[d] |
| α-Felandreno | $2,97\times10^3$ [b] | | |
| β-Felandreno | 47,7 [b] | | |
| α-Pineno | 90[a]; 82[b] | 0,63 [a]; 0,48[d] | 580 [a]; 530[d] |
| β-Pineno | 23,1[b] | 1,74[d] | 1297[d] |
| Sabineno | 88[b] | | |
| Terpinoleno | 1880[b] | | |

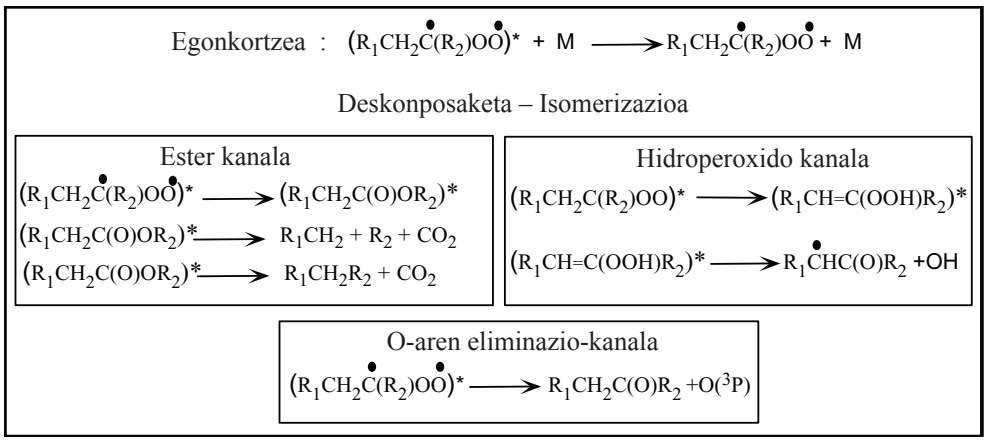
[a] IUPAC, datu gaurk.; [b] Hainbat egileren datuak, hemen jasota (McGillen *et al.,* 2006); [c] NASA, 17. Ebal.; [d] (Khamaganov eta Hites, 2001).




**4.13. eskema.**

ii) *Criegee konposatuen erreakzioak*

Nahiz eta ez egon zeharo azalduta Criegee birradikal ezegonkorren kimika, jakina da oso ahalmen oxidatzaile handia dutela eta beraien desaktibazio-prozesuak OH erradikalen iturri direla. Birradikalak kolisioen bidez estabilizatu egin daitezke edo deskonposatu-isomerizatu egin daitezke, eta azken hori hiru kanal desberdinen bidez: ester kanala, hidroperoxido kanala eta O-aren eliminazio-kanala, 4.14. eskeman argitzen den moduan. Nahiz eta batzuetan emaitza esperimentalak kontraesankorrak izan, ematen du gaur egunean onartu egiten dela $O(^3P)$-aren askapena eragiten duen desaktibazioa minoritarioa dela, eta ez da behatu izan alkenoekin inguruko tenperaturan eta presio atmosferikoan, airean (Atkinson, 2000). Ester kanalaren bidez eta hidroperoxido kanalaren bidez gertatzen diren deskonposaketek ematen dituzte askotariko erradikalak eta karbonilodun produktuak, jatorrizko birradikalak zituen atomo kopuru txikiagoarekin; haien jatorria —4.14. eskemakoez gain—, formatu diren erradikalen erreakzio desberdinak dira, eta haien arteko batzuk hauek izan daitezke: peroxilo erradikala + peroxilo erradikala; peroxilo erradikala + $HO_2$ erradikala, eta abar. Nahaste konplexuen jatorrien kanalak ez daude argituta, soilik birradikal txikienen kasuan posible izan da produktu desberdinen etekinak zehaztea, eta IUPACek 4.13. taulan emandako balioak iradokitzen ditu ($\bullet CH_2OO\bullet$)*-aren eta ($CH_3CH\bullet OO\bullet$)*-aren deskonposiziorako.




**4.14. eskema.**

**4.13. taula. IUPACek [a] gomendatutako balioak Criegee erradikal eszitatuen, (R•CHOO•)*, deskonposizioaren kanal desberdinentzat.**

| Kanala | % , R=H | % , R=$CH_3$ |
|---|---|---|
| $(R\dot{C}H\dot{O}O)^* + M \longrightarrow R\dot{C}H\dot{O}O$ | 37 | 15 |
| $(R\dot{C}H\dot{O}O)^* \longrightarrow CO_2 + RH$ | 13 | 14 |
| $(R\dot{C}H\dot{O}O)^* \longrightarrow CO_2 + \dot{R} + H$ | 0 | } 17 |
| $(R\dot{C}H\dot{O}O)^* \longrightarrow H\dot{C}O + R\dot{O}$ | 12 | |
| $(R\dot{C}H\dot{O}O)^* \longrightarrow H + CO + R\dot{O}$ | 0 | 0 |
| $(R\dot{C}H\dot{O}O)^* \longrightarrow CO + \dot{R} + OH$ | 0 | 54 |
| $(R\dot{C}H\dot{O}O)^* \longrightarrow CO + ROH$ | 38 | 0 |

[a] (Atkinson, 1997)

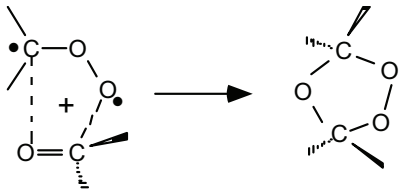
Jadanik adierazi den moduan, erreakzio horien produktuen arteko bat OH erradikalak dira, eta haien iturri garrantzitsua izan daiteke gaueko orduetan, hau da, OH erradikalen produkzioaren kanal fotokimikoak ezaktibo daudenean. Horregatik ugariak dira alkeno + ozono erreakzioen ikerketak, OH erradikalen formazioaren etekina determinatzeko helburuarekin. Paulson *et al.,* 1999 erreferentzian, lortutako balioen bilketa bibliografikoa egiten da, eta balioen sakabanatze zabala behatzen da, metodologia esperimental berberaren barruan ere. Halaber, presioarekin aldaketak behatzen dira zenbait alkenotan, zehazki, etenoaren kasuan etekina ia hirukoiztu egiten da presio atmosferikotik (% 22) 20 torretara (% 61) pasatzean (Fenske *et al.,* 2000). 4.14. taulan ematen dira, adibide gisan, balio bibliografiko batzuk. Ematen du adarkatzeak etekina handiagotzen duela, eta ikusi izan da, halaber, etekina handiagoa dela zikloalkenoen kasuan, deribatu analogo ez-ziklikoen kasuan baino (Fenske *et al.,* 2000).

**4.14. taula. OH-aren etekina, alkeno mol bakoitzeko, %-tan.**

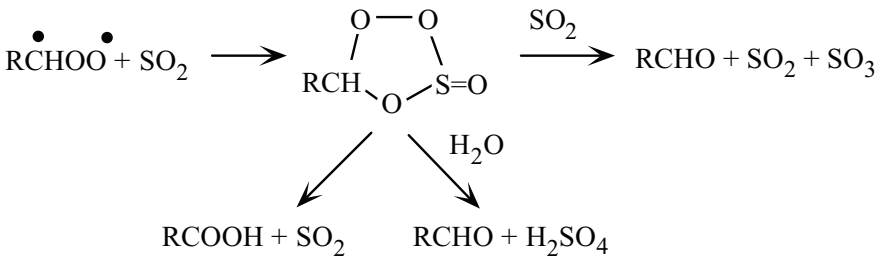
| Alkenoa | OH, % | Alkenoa | OH, % |
|---|---|---|---|
| Eteno | 16[e] | 2,3-dimetil-2-buteno | 90[e]; 100 |
| Propeno | 34[e] | 1-okteno | 10[a] |
| 1-buteno | 29[a] | z-hexeno | 54 |
| metil-propeno | 72[a] | z-hepteno | 36 |
| 1,3-butadieno | 13 | 1-metil-ziklohexeno | 91 |
| *trans*-2-buteno | 64[e] | isopreno | 26[d]; 25[e] |
| *cis*-2-buteno | 33[b] ; 33[e] | α-terpineno | 38[c] |
| 1-penteno | 24[a] | 3-kareno | 100; 86[c] |
| 2-metil-1-buteno | 67[a] | 2-kareno | 81[c] |
| 2-metil-2-buteno | 100 ; 98[b]; 88[e] | Limoneno | 86; 67[c] |
| *trans*-2-penteno | 47 ; 46[b] | Mirceno | 115; 63[c] |
| *cis*-2-penteno | 29[b] | α-pineno | 0,70 ;0,77[c];0,80[e] |
| 1-hexeno | 18[a] | Terpinoleno | 0,74[c] |

[a] Neurketak: (Paulson *et al.,* 1999) ; [b] Neurketak: (Orzechowska eta Paulson, 2002) ; [c](Aschmann *et al.,* 2002) ; [d] (Malkin *et al.,* 2010) ; [e] IUPAC, datu gaurk.; Beste guztiak balio bibliografikoak dira, erreferentzia: (Paulson *et al.,* 1999).

Kolisioz egonkortutako birradikalen egonaldi-denbora, atmosferan, ez ohi da luzea, zeren gaur egun ebidentzia enpirikoa baitago hagitz erreaktiboak direla eta kontaminatzaile primario batzuen oxidazioa eragiten dutela, hala nola $SO_2$-a, CO-a, NO-a eta $NO_2$-a, eta, halaber urarena, aldehidoena eta zetonena. Oxidazio-erreakzioak, gehienetan, adizio-bitarteko baten formazioz gertatzen dira. Horrela, aldehidoekin duten erreakzioan, ozonido sekundarioak eratzen dira:



eta $SO_2$-arekin duten erreakzioa bost aldeko bitartekari zikliko baten bidez gertatzen da, gero, 4.15. eskeman erakusten den bideari segituz, deskonposatzen dena, bai prozesu unimolekular baten bidez, bai prozesu bimolekularren bidez, edo $SO_2$-aren soberakin batekin edo ur-lurrunarekin, azken hori kanal gailena izanik baldintza atmosferikoetan. Bi kanal bimolekularrek azido sulfurikoa ekoizten dute, horrela *euri edo laino azidoak* sortzen parte hartuz.




**4.15. eskema.**

Aipatutako erreakzioen antzekoak dira NO-arekin eta $NO_2$-arekin gertatzen direnak:

$$RC\overset{\bullet}{H}OO\overset{\bullet}{} + NO \longrightarrow RCHO + NO_2$$

$$RC\overset{\bullet}{H}OO\overset{\bullet}{} + NO_2 \longrightarrow RCHO + NO_3$$

eta ikusten denez, nitrogeno dioxidoa eta nitrato erradikala sortzen dira, eta horiek, atzenean, azido bilaka daitezke, eta, noski, euri azidoetan parte hartu. Azidoen formazioaren beste iturri bat (kasu honetan, azido karboxilikoak) birradikalek $H_2O$-arekin duten erreakzioa da:

$$RC\overset{\bullet}{H}OO\overset{\bullet}{} + H_2O \longrightarrow (HORCHOOH)^* \longrightarrow RCOOH + H_2O$$

nahiz eta goian aipatutako bitartekoaren deskonposiziorako beste kanal bat proposatu den, ur oxigenatuaren formazioarekin:

$$(HORCHOOH)^* \longrightarrow RCHO + H_2O_2$$

Pentsatzen da kanal hau iturri aipagarria dela ur oxigenatuaren eta peroxido organikoaren formazio troposferikoan (Valverde Canosa *et al.,* 2001).

Mota honetako prozesuen datuak ez dira ugariak, baina, hala ere, determinatu dira konstante zinetiko erlatiboak, konposatu ez-organikoekin zein organikoekin gertatzen diren erreakzioetan. Horren inguruan, 4.15. taulan erakusten dira bi kasuotarako emaitza batzuk. Lehen kasurako, konposatu ez-organiko desberdinek $^{\bullet}CH_2OO^{\bullet}$ birradikalarekin dituzten erreaktibitateak ematen dira, eta bigarren kasurako konposatu organikoenak ematen dira, baina bolumen handiagoko birradikal batekin, $CH_3–(CH_2)_{11}–{}^{\bullet}CHOO^{\bullet}$ erradikalarekin, hain zuzen. Oraintsu (Verecken *et al.,* 2012) ondoko abiadura hauek estimatu dira ($k_{298}$, $cm^3molekula^{-1}s^{-1}$) Criegee erradikalek

erreaktibo organikoekin, ez-organikoekin eta erradikalekin dituzten erreakzioentzat: aldehidoekin, zetonekin eta azido karboxilikoekin: $5 \times 10^{-15}$; NO-arekin: $1{,}7 \times 10^{-18}$; $NO_2$-arekin: $7 \times 10^{-12}$; $SO_2$-arekin: $3{,}9 \times 10^{-11}$; CO-arekin: $3{,}6 \times 10^{-14}$; eta OH, $HO_2$ eta $RO_2$ erradikalekin eta $H_2SO_4$ azidoarekin: $5 \times 10^{-12}$.

**4.15. taula. Criegee birradikalen eta erreaktibo atmosferikoen arteko erreakzioen abiadura-konstante erlatiboak eta prozesu desberdinen ekarpenak ohiko atmosferetan**

| A Erreaktiboa | $\frac{k_{RCE+A}}{k_{RCE+SO_2}}$ [a] | Inplikazio atmosferikoa, % | B erreaktiboa | $\frac{k_{RCE+B}}{k_{RCE+H_2O}}$ [b] | Inplikazio atmosferikoa, % |
|---|---|---|---|---|---|
| $SO_2$ | 1 | 1 | $CH_3–CH_2–COOH$ | 17000 | 3 |
| HCHO | 0,25 | 0,1 | H–COOH | 6700 | 1 |
| $NO_2$ | 0,014 | 0,03 | HCHO | 2700 | 0,5 |
| CO | 0,00175 | 3,5 | $CH_3–CHOH–CH_3$ | 50 | 0,008 |
| $H_2O$ | $5\times10^{-4}$ | 100 | $CH_3–OH$ | 22 | 0,003 |
| | | | $H_2O$ | 1 | 100 |

[a] RCE (Criegee Erradikala egonkortua) = $^{\bullet}CH_2OO^{\bullet}$ (Atkinson, 1997); [b] RCE = $CH_3$-$(CH_2)_{11}$-$^{\bullet}CHOO^{\bullet}$ (Tobias eta Ziemann, 2011).

Laburbilduz, ozonoak alkenoekin duen erreakzio atmosferikoa garrantzitsua da haien degradazio oxidatiboan. Kasu guztietan, erreakzioak C = C lotura bikoitzaren hausturara darama, eta hori, alde batean, karbonilo talde batez ordezkatzen da, eta beste aldean, Criegee erradikal batez. Azken hori, bibrazionalki eszitatuta sortzen da eta kanal desberdinetan zehar deskonposatzen da, konposatu oxigenatuen nahaste konplexu bat formatzeko edo/eta daukan energia-soberakina galdu egiten du atmosferako beste zenbait osagairekin erreakzionatuz, horrela, beste konposatu oxigenatu batzuk formatzen dira, hala nola azido sulfurikoa, ondoko sulfato-aerosolen formazioarekin. Aurreko prozesuek hidroxilo erradikalak sortzen dituzte eta ekarpen ohargarria dira gaueko landetako atmosferetan, eta gerta daiteke $HO_x$-aren iturri gailena izatea egunez ere inguru urbanoetan (Marston, 1999). Halaber, aersol organiko sekundarioen iturri dira, kontaminazio fotokimikoak sortutako ikusgaitasun- eta arnasketa-arazoak areagotuz. Testuinguru horretan, laborategian egindako ikerketa ugarik etekin aldakorrak (masa-portzentajean) erakusten dituzte aerosol organiko sekundarioetan (AOS); horiek formatzen dira ozonoak zenbait hidrokarburo biogenikorekin dituen erreakzioetan, eta etekinak aldatu egiten dira prekurtsorearen arabera, prekurtsore/ozono erlazioen arabera eta $NO_x$-en presentziaren arabera, zeren azken horiek ozonolisian sortutako $HO_x$-rekin lehiatzen baitute. Hallquist *et al.,* 2009 erreferentzian eztabaidatzen dira AOS desberdinen fluxu globalak eta ikusten da, beste gauza batzuen artean, aerosol horien konposizio konplexuaren errebisio kritiko bat, formazio-mekanismoekin batera, prozesu horien termodinamika barne (ikus §5.4).

Alkanoen zinetikan adierazitakoaren antzera, kasu honetan ere zenbait egitura-aktibitate erlazio proposatu dira, horrela oxidatzaile desberdinekin gertatzen diren erreakzio-abiadurak aurresateko. Adibide gisan, nahikoa izan daiteke aipatzea (King *et al.,* 1999) erreferentzian egindako proposamenak, alkenoen eta dieno konjokatuen oxidazioentzat, OH, $NO_3$, eta $O_3$ oxidatzaileekin, non koefiziente zinetikoak erlazionatzen baitira hidrokarburoen $E_{HOMO}$ energiarekin. Korrelazio horiek hemen ere aurki daitezke: Pfrang *et al.,* 2006; bertan, hainbat metodo teoriko erabiliz, $E_{HOMO}$ kalkulatzen dute, optimoak MP2/HF direlakoak izanik. Beste ikuspuntu batetik (topologikoa) (Peeters *et al.,* 2007 erreferentzian) kalkulatzen dira konposatu etilenikoei OH erradikalen adizioen abiadura-konstanteak; eta hori egiten da, adizioa gerta daitekeen lotura bikoitzean, C bakoitzak duen konstante indibidual eta independenteen batura moduan. Konstante horiek soilik daude adizioan formatzen den erradikalaren espezie desberdinen menpe: primarioa, sekundarioa... Beste ikuspuntu bat jorratzen da McGillen *et al.,* 2008 erreferentzian, non aurkitzen baita korrelazio logaritmiko bat ondoko hauen artean: alde batetik, ozonolisi-konstanteak, eta bestetik, efektu induktiboen eta esterikoen baturaren deskriptore bat.

### *4.8. ALKENOEN ERREAKZIOAK BESTE OXIDATZAILE BATZUEKIN*

Beste espezie atmosferiko batzuek ere, hala nola oxigeno atomikoak bere funtsezko egoeran, kloro atomikoak eta nitrogeno dioxidoak alkenoen oxidazioa hasten dute, eta, nahiz eta prozesu horietariko batzuk bizkorrak izan (koefiziente zinetikoak 4.16. taulan ikus daitezke), haien papera troposferako kimikan arbuiagarria da; baina ez da horrela laborategian, mekanismoen gaineko ikerketak egitean.

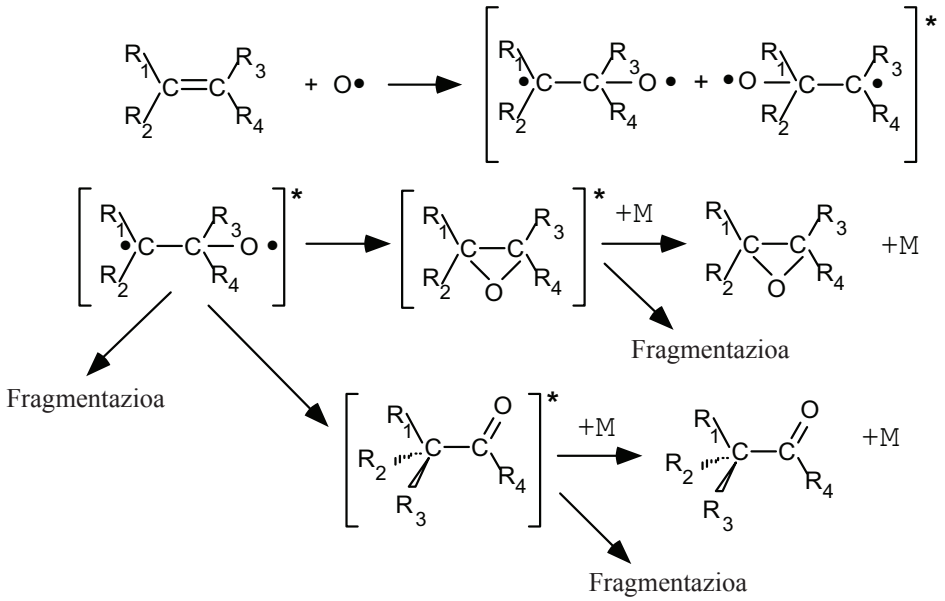
**4.16. taula. Alkeno + A erreakzioen abiadura-konstanteak, presio atmosferikoan.**

| Alkenoa | A=$NO_2$ $10^{20} \times k_{20}$ ($cm^3molekula^{-1}s^{-1}$) | A=Cl $10^{11} \times k_{21}$ ($cm^3molekula^{-1}s^{-1}$) | A=$O(^3P)$ $10^{12} \times k_{22}$ ($cm^3molekula^{-1}s^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| Eteno | 0,000381 [b] | 11 [c]; 9,3(295K) [d] | 0,64 |
| Propeno | 0,000846 [b] | 27[c]; 27,6(295K)[d]; 22,3[e] | 3,62–4,96; 4,4 [f] |
| 1-buteno | 0,00185 [b] | 29,4 [e] | 2,89-14 |
| 2,3-dimetil-2-buteno | 1,07 [b] | | 75; 77 [f] |
| 1,2-propadieno | | 16 | 1,3 |
| 1,3-butadieno | 3,0 [b] | 42 | 19,8 |
| Isopreno | 18 | 43 | 35 |
| 2,3-dimetil-1,3-butadieno | 30 [b] | | |
| 3-kareno | ≤3,5 (295K) | 56 | 34 |
| α-pineno | ≤2,1 (295K) | 47 | 29 |
| mirtzeno | 26 (294K) | 66 | 26 |

[a] NIST; [b] Datuak hemen bilduta (King *et al.,* 2002); [c] IUPAC, datu gaurk. ;
[d] (Coquet eta Arilla, 2000); [e] (Ceacero-Vega *et al.,* 2009); [f] (Cometto *et al.,* 2005).

Ikus daitekeenez, kloroarekin erreakzioak oso bizkorrak dira, ia-ia kolisiomugan, eta oxigeno atomikoarekin. Ez da horrela $NO_2$-arekin gertatzen. Jadanik eztabaidatu zen, alkanoen kasurako eta baldintza atmosferiko globaletan, $\frac{k_{OH}[OH]}{k_{Cl}[Cl]}$ erlazioen garrantzi erlatiboa; hemen ere, erlazio horiek $10^2$ ordenakoak dira, eta horrek inplikatzen du Cl-aren papera ez dela garrantzizkoa alkenoen oxidazioan, troposferan, salbu eta egoera espezifikoetan. Gauza bera gertatzen da $NO_2$-arekin, zeren eta $\frac{k_{OH}[OH]}{k_{Cl}[NO_2]}$ erlazioa, % 95 ingurukoa da $\alpha$-fenantrenoaren kasurako, hots, $NO_2$-arekin erreaktibitate oso altua duen hidrokarburo biogeniko baten kasurako eta $[NO_2]$-a 50 ppb den kasuan. Gauza bera gertatzen da $O(^3P)$-arekin, zeinak alkenoekin oso bizkor erreakzionatzen duen arren —hidroxilo erradikalek egiten duten moduan—, bere atmosferako kontzentrazioa oso txikia da, zeren eta, troposferan, oxigeno atomoen kopuru handienak oxigeno molekularrarekin erreakzionatzen baitu ozonoa formatzeko.

Nahiz eta hemendik aurrera aipatuko diren erreakzioak gertatzeko probabilitatea nulua izan, eta erreakziook atmosferako kimikaren arloan ez izan aipagarriak, garrantzitsuak dira, bai, mekanismoen ikerketan, laborategiko eskalan, non sakonki aztertu baitira eta demostratu baitute oxidazio-erreakzioen konplexutasuna. Adibide moduan, Cvenatonic-ek proposatutako erreakzio-mekanismoa 4.16. eskeman ematen da. Lehen urrats moduan, oxigeno atomoaren adizioa gertatzen da lotura bikoitza duten bi karbono atomoetatik edozeinetara, eta horrela bi alkil-alkoxi erradikal formatzen dira, nahiz eta, oro har, erradikal egonkorrena formatuko den. Birradikalak ziklatu egiten dira, dagokion alkenoaren oxidoa (epoxidoa) formatzeko —etenoaren salbuespenarekin—, energia bibrazionalaren soberakin batekin, eta gero edo hirugarren gorputz batekin estabilizatzen da edo fragmentatu egiten da. Fragmentazioz gertatzen den haustura hori «presioaren menpeko fragmentazio» moduan ezagutzen da, zeren eta erreakzioaren produktuen etekina gutxitu egiten baita erreakzio-inguruko gas geldoaren presioa handitzen denean. Birradikal eszitatuak bigarren erreakzio-bide bati jarrai diezaioke, isomerizatuz eta karbonilo-konposatuak eratuz, horiek ere egoera eszitatuan, eta horiek, edo presioaren menpeko fragmentazioa pairatzen dute edo egonkortzen dira hirugarren gorputz batekin kolisionatuz. Azkenik, hirugarren bide batean, birradikalak era unimolekular batean fragmentatu daitezke, presioarekiko independenteak diren zatiketen bidez.




**4.16. eskema.**

Bide desberdinek askotariko karbonilo-konposatuak ematen dituzte, nahiz eta eskuarki oxidoen etekinak hautemangarriak izan: propenoarekin, % 30; 1-butenoarekin, % 44; isoprenoarekin, % 63; 1,2-dimetil-1-ziklohexenoarekin, % 51; eta α-pinenoarekin, % 77. Lehen hiru balioak, Atkinson, 1997; azken biak, Alvarado *et al.,* 1998.

Cl-arekin eta $NO_2$-arekin gertatzen diren erreakzioen gainean, kasu biotan adizioa lotura bikoitzaren gainean gertatzen da, eta erradikal alkilikoak formatzen dira (kloroalkiloa eta nitroalkiloa), eta horiek atmosferan erradikal moduan arituko dira: $O_2$-a adizionatuko dute peroxi erradikalak formatuz, eta horiek, beren txandan, jadanik 4.1. koadroan edo 4.2. eta 4.5. eskemetan eman ziren prosesuei segituko diete, eta hainbat konposatu klorooxigenatu eta nitrooxigenatu formatuko. Kloroak etilenoarekin duen erreakzioa soilik lotura bikoitzaren gaineko adizioz gertatzen den artean, propenoaren kasuan, Cl-aren ≈% 10ek HCl formatzen du, H baten erauzketaz; eta isoprenoaren kasuan, H-aren erauzketa-kanala % 15,4 izateraino irits daiteke (Fantechi *et al.,* 1998), horrela HCl-a beste hainbat konposatu kloraturi gehitzen zaie.

## *4.9. ALKINOEN ERREAKZIOAK*

Alkinoek oxidatzaile atmosferikoekin dituzten erreakzioak alkanoenak eta alkenoenak baino gutxiago ikertu dira, eta hori horrela izan da zeren alkinoen lotura hirukoitzak alkenoen lotura bikoitzak baino labil gutxiagoak baitira, eta horregatik, alde batetik, adizio-erreakzioak zailagoak bilakatzen dira, eta bestetik, hidrogenoaren

abstrakzio-erreakzioak, alkinoen kasuan, gertagaitzagoak dira beste hidrokarburoen kasuetan baino. Kontu honen gainean pentsatu egin behar da karbono-hidrogeno loturaren disoziazio-energiak azetilenoarentzat, etilenoarentzat eta etanoarentzat, hurrenez hurren, 556,1 kJ · $mol^{-1}$, 465,3 kJ · $mol^{-1}$ eta 422,8 kJ · $mol^{-1}$ direla. Oxidatzaileekin jazo daitezkeen erreakzio posibleen artean, probabilitate handiena duena, beste hidrokarburoekin gertatzen zenaren antzera, hidroxilo erradikalekin gertatzen den erreakzioa da; 4.17. taulan erakusten dira azken erreakzio horren abiaduren konstanteak 25 °C-an eta 1 atm-eko presioan. Erreakzioak ez dira garrantzitsuak kontuan hartzen bada, esaterako, OH erradikalen kontzentrazioa $1 \times 10^6$ molekula · $cm^{-3}$ denean, azetilenoaren bizitza-denbora 15 egun ingurukoa dela, hau da, erreakzioa mantsoegia da airearen kontaminazio fotokimikoan garrantzizkoa izateko. Izatez, azetilenoa testigu moduan erabiltzen da katalizatzailerik gabeko ibilgailuen erreketa-gasetan, haren izaera erlatiboki geldoa dela-eta.

**4.17. taula. Alkino + OH erreakzioen abiadura-konstanteak, $k_{23}$, 298 K-ean eta haien aldakuntza *T*-rekiko.**

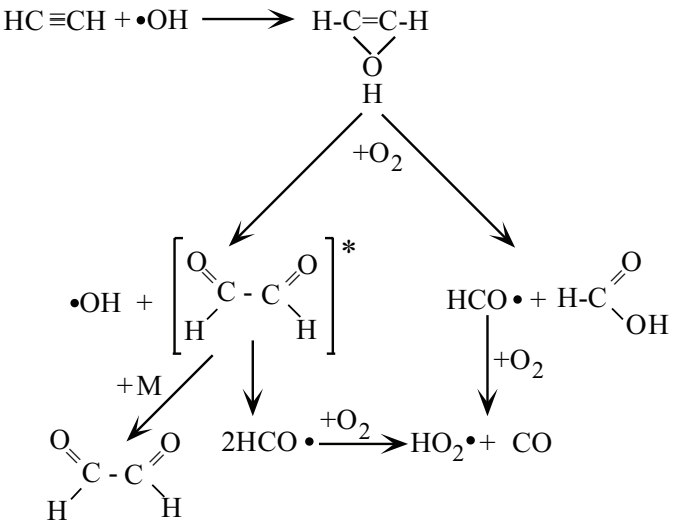
| Alkinoa | $10^{12} \times k$ (298 K, 1 bar) ($cm^3 molekula^{-1} s^{-1}$) | Aldakuntza *T*-rekin edo/eta *p*-rekin |
|---|---|---|
| Azetileno [a] | 0,78 | $k_0=5{,}0\times10^{-30}(T/300)^{-1,5}$ [$N_2$]; $k_\infty=1{,}0\times10^{-12}$ ; $F_c=0{,}37$ |
| Propino | 2,95 [b]; 3,11 [c] | $k=7{,}11\times10^{-13}\exp(3530/RT)$ [b] |
| 1-butino [b] | 7,23 | $k=1{,}63\times10^{-11}\exp(-2020/RT)$ [b] |
| 2-butino [b] | 22,5 | $k=8{,}92\times10^{-12}\exp(2290/RT)$ [b] |
| 1-pentino [b] | 10,9 | $k=1{,}96\times10^{-11}\exp(-1460/RT)$ [b] |

[a] IUPAC, datu gaurk. ; [b] NIST ; [c] (Taylor *et al.,* 2008).

Alkino + OH erreakzioak lotura hirukoitzari eginiko adizioaren bidez gertatzen dira, eta aduktu oso egonkor bat formatzen da, zeinak oso bizkor erreakzionatzen baitu $O_2$-arekin, bi kanalen bidez: batean glioxala formatzen da eta OH erradikalak berreskuratzen dira, eta bestean azido formikoa eta $HCO^{\bullet}$ erradikala formatzen dira; erradikal hori, oxigenoaren presentzian, $CO_2$ eta $HO_2$ transformatzen da. Prozesu horiek 4.17. eskeman laburbiltzen dira, eta bukaerako emaitza moduan, $HO_2$ erradikalen formazioa (edo OH erradikalak NO-aren presentzian), hasierako OH erradikalen kopuruan baino kantitate handiagoan, eta hori gertatzen da glioxalaren deskonposizioan bi $HCO^{\bullet}$ eratzen direlako. Bohn eta Zetzsch-en datuetan ikusten da $HO_2$-aren etekina, presioaren 1,01 eta 1,13 arteko funtzio inbertsoa dela (Bohn eta Zetzsch, 1998), eta Eland eta Zetzsch-ek, airean eta presio atmosferikoan, lortzen duten etekina 1,036 da (Eland eta Zetzsch, 1997).

Alkinoen erreaktibitatea alkenoena baino txikiagoa da $NO_3$ erradikalekin; koefiziente zinetikoen balioa $10^{-14}$ eta $10^{-17}$ $cm^3$ $molekula^{-1}s^{-1}$ artean dago, eta handiagoa egiten da, zenbat eta handiagoa izan lotura ez-saturatuaren inguruko substituzio-gradua, alkenoekin gertatzen zen moduan (Le Bras, 1998). Halaber

(eta alkenoekin gertatzen zen moduan), abiadurak $NO_3$-arekin OH-arekin baino baxuagoak izan arren, konpetitiboak izan daitezke zenbait gau-ingurutan.




**4.17. eskema.**

## *4.10. HIDROKARBURO AROMATIKOEN ERREAKZIOAK*

Hidrokarburo aromatikoak atal nahiko nabarmena dira troposferako KOLSMen artean (Konposatu Organiko Lurrunkorrak Salbu Metano), zeren eta bentzenoa, toluenoa eta xilenoak berun gabeko gasolinen % 10 baino gehiago izateraino irits baitaitezke. Toluenoa da kontzentrazio handienean dagoena, bai kanpoaldeetan bai barnealdeetan, 2.9. eta 2.20. taulek, hurrenez hurren, adierazten duten moduan. Aromatikoen kimika atmosferikoa garrantzitsua da aerosol organikoen formazioan, eta aurresan egin da ezen inguru urbanoetako $O_3$-aren eta beste zenbait fotooxidatzaileren formazioan % 40rainokoan parte har dezaketela (Derwent *et al.,* 1996). Toluenoaren bizitza-denborek zenbait kontaminatzaileren aurrean demostratu zutenez (ikus 4.1. taula), hidroxilo erradikalen erasoa da prozesu esanguratsu bakarra hidrokarburo aromatikoen suntsipenean. Horregatik, hain zuzen, zehazki aztertuko da prozesu hori, eta ikusiko da nola ikerketa zinetiko sakon batek informazio baliotsua ematen duen erreakzio-mekanismoen gainean.

i) *Erreakzioa hidroxilo erradikalekin*

Troposferan aurkitzen den hidrokarburo aromatiko nagusia toluenoa denez, hura hartuko da eredu aromatikoek hidroxilo erradikalekin dituzten erreakzio-mekanismoak ikusteko. Hala ere, hidrokarburo aromatiko bakoitzak duen erreaktibitatea erkatzeko helburuarekin, 4.18. taulan OH erradikalak aromatikoen

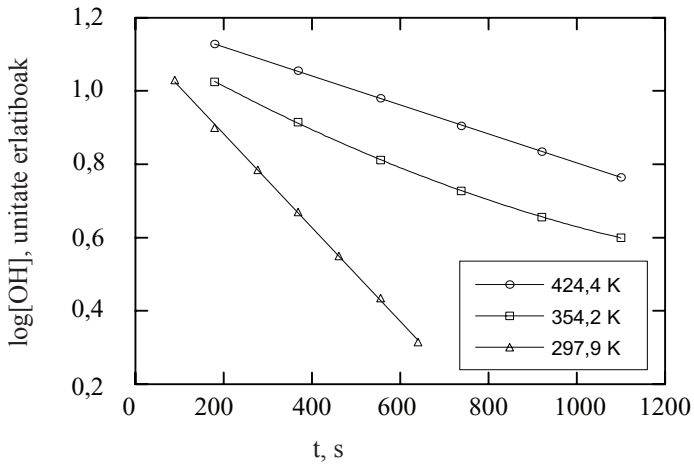
multzo aukeratu batekin dituen erreakzioen koefiziente zinetikoak sartzen dira. Erreakzio horien portaera zinetikoa ondoko egitate horietan laburbildu daiteke:

**4.18. taula. Hidrokarburo aromatikoen eta OH erradikalen abiadura-konstanteak 298 K-ean eta presio atmosferikoan[a]**

| Hidrokarburo aromatikoa | $10^{12} \times k_{24}$ ($cm^3 molekula^{-1} s^{-1}$) | $\frac{k_a}{k_a + k_b}$ |
|---|---|---|
| Bentzeno | 1,2 [a] ; 1,22 [c]; 1,19 [d] | 0,007 [a] |
| Tolueno | 5,6 [a]; 5,63 [c]; 5,70 [d] | 0,06 [a] |
| *o*-xileno | 13,7 [b]; 13,6 [c]; 11,4 [d] | 0,10 [f] |
| *m*-xileno | 21,8 [b]; 23,1 [c]; 20,9 [d] | 0,04 [f] |
| *p*-xileno | 13,3 [b]; 14,3 [c]; 13,0 [d] | 0,08 [f] |
| Etilbentzeno | 7,5 [b]; 7,0 [c] | |
| *n*-propilbentzeno | 6,0 [b]; 5,8 [c] | |
| 1,2,3-trimetilbentzeno | 32,0 [b]; 32,7 [c]; 28,9 [e] | 0,06 [f] |
| 1,3,5-trimetilbentzeno | 52 [b]; 56,7 [c]; 59,3 [e] | 0,03 [f] |
| *o*-etiltolueno | 13,2 [b]; 11,9 [c] | |
| *m*-etiltolueno | 22,4 [b]; 18,6 [c] | |
| *p*-etiltolueno | 13,6 [b]; 11,8 [c] | |
| Naftaleno | 22,8 [b]; 23,9 [c] | |
| 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno | 34,4 [b] | |

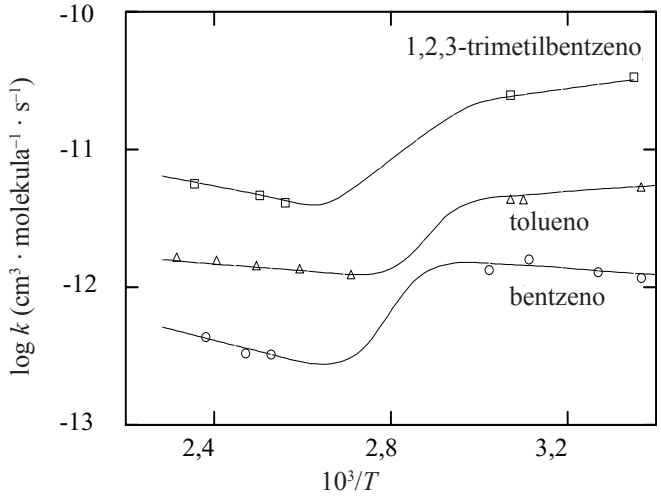
[a] IUPAC Datu berrik.; [b] NIST Balio batez bestekoak; [c] Balio bibliografikoak, hemen jasoak: (Atkinson eta Arey, 2007); [d] Balio bibliografikoak hemen jasoak: (McGillen *et al.,* 2007); [e] Balioak 298 K-ean deduzituak: $k$=Aexp(B/$T$) adierazpenaren balioak hemen jasoak: (Bohn eta Zetzsch, 2012); [f] Balio bibliografikoak hemen jasoak: (Seinfeld eta Pandis, 2006).

**Lehendabizikoa.** Kontuan hartuta erreakzioaren lehen urratsak konposatu aromatikoaren eta hidroxiloaren arteko nolabaiteko interazkioa inplikatu behar duela, lehendabizikoaren soberakin handi batekin egindako esperimentuetan erreakzioaren zinetika lehen ordenakoa izan beharko zen erradikalarekiko, edo, beste era batera esanda, hidroxiloaren kontzentrazioaren logaritmoaren, log[OH], aldaketa lineala izan beharko zen denborarekiko. 4.1. irudian halako errepresentazio bat ikusten da toluenoarentzat eta hainbat tenperaturatan. Hori da, hain zuzen, ikusten dena 325 K-eko tenperatura baino tenperatura baxuagoetan, eta 380 K-eko tenperaturatik goragokoetan, non, izan ere, aldaketa lineala baita, baina, hala ere, 325 K eta 380 K arteko tenperaturen tartean aldaketa kurbatu egiten da.



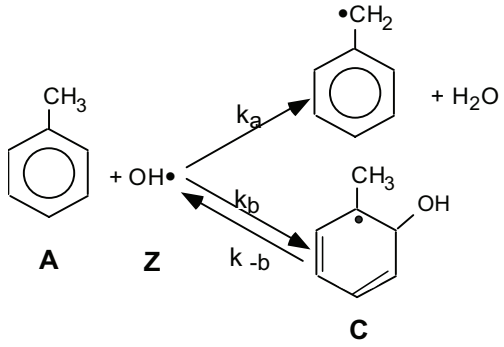

**4.1. irudia. [OH]-aren aldaketa *t*-rekiko, tolueno + OH erreakzioan, tenperatura desberdinetan.**

**Bigarrena.** 4.2. irudian ematen dira Arrhenius-en adierazpenak, log $k$ vs. $1/T$, zenbait hidrokarburo aromatikorentzat. Ikusten da, nola, tenperatura baxuetan, aldaketak linealak diren, maldak zeroren hurbilak izanik. Tenperatura altuetan erreakzio-abiaduren konstanteak txikiagoak dira, eta berriro beste lerro zuzen batzuk lortzen dira, haien maldak nabariagoak izanik tenperatura baxuko tartean ikusitakoak baino; egoera batetik bestera bat-bateko trantsizioa behatzen da.




**4.2. irudia. Arrhenius-en grafikoak hidrokarburo aromatiko batzuek OH erradikalekin dituzten erreakzioentzat.**

Goiko behaketa horiek arrazionalizatu egin daitezke suposatuz oinarrian bi erreakzio-bide aldibereko daudela, bata, hidroxiloak eragindako hidrogeno baten abstrakzioa, eta bestea, hidroxiloaren adizioa konposatu aromatikoari, 4.18. eskeman ematen denarekin ados. Horrelako mekanismo batetik espero zitekeen zinetika analizatzeko, toluenoari A iritziko diogu, eta hidroxiloari, Z, eta C izango da adizio-konpexuaren sinboloa.




**4.18. eskema.**

Erreakzio-abiadura hau izango da: hidroxiloen kontzentrazioaren aldaketa denborarekiko, eta honela etorriko da:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Z}]}{\mathrm{dt}} = -\left(k_{\mathrm{a}} + k_{\mathrm{b}}\right)[\mathrm{A}][\mathrm{Z}] + k_{-\mathrm{b}}[\mathrm{C}] \qquad (4.16)$$

Erreakzioa tenperatura baxuetan eragiten denean, hidrogenoaren abstrakzioak nekez izango du eraginik erreakzioaren abiadura globalaren gainean, zeren haren aktibazio-energia altua baita adizio-erreakzioaren aktibazio-energiarekin alderatuta. Halaber, erreakzioa toluenoaren soberakinean egiten denez, konplexuaren deskonposizio-erreakzioa ez da garrantzitsua izango, eta erreakzioaren abiadura honela adierazi ahal izango da:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Z}]}{\mathrm{dt}} \approx k_{\mathrm{b}}[\mathrm{A}]_0[\mathrm{Z}] \qquad (4.17)$$

Tenperatura altuetan erreakzio guztiak operatiboak izango dira, eta konplexuaren formazioaren oreka ia bat-batean lortuko da. Baldintza hauen pean zera beteko da:

$$k_{\mathrm{b}}[\mathrm{A}]_0[\mathrm{Z}] \approx k_{-\mathrm{b}}[\mathrm{C}] \qquad (4.18)$$

eta

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Z}]}{\mathrm{dt}} \approx k_{\mathrm{a}}[\mathrm{A}]_0[\mathrm{Z}] \qquad (4.19)$$

(4.17) eta (4.18) ekuazioen arabera, muturreko tenperaturetan, erreakzioak lehen ordenakoa balitz bezala jokatuko luke, eta, bestalde, inguruko tenperaturaren hurbilean, erreakzio-abiadura (4.16) ekuazioaren arabera deskribatu ahal izango litzateke, lehen ordena galduz. Are gehiago, tenperatura baxuetan, koefiziente zinetikoak $k_b$ konstantearekin kointziditu beharko luke eta, onartu egiten denez adizio-erreakzioak duen aktibazio-energia ia nulua dela, baldintza horietan malda nulua behatu beharko litzateke Arrhenius-en diagraman. Bestalde, tenperatura altuetan, behatutako koefiziente zinetikoak $k_a$ konstantearekin kointziditu beharko luke, eta, ondorioz, Arrhenius-en diagrama berriro lineala izan beharko litzateke, baina oraingo honetan malda nabari batekin, zeren substrakzio-prozesuak nolabaiteko aktibazio-energia bat behar baitu C – H lotura disoziatzeko. 4.1. eta 4.2. irudiek erakusten dutenez, ebidentzia esperimentalak bi portaerok konfirmatzen ditu.

Laburtuta, tenperatura baxuetan aduktu-erradikal konposatuaren formaziora daraman prozesua behatzen da, eta, aldiz, tenperatura altuagoetan, toluilo erradikalen formazio-erreakzioa behatzen da. Mekanismo horren sostenguan hainbat ebidentzia enpiriko daude. Horrela, lehendabizi, behatu egin da nola koefiziente zinetikoa presioaren menpean dagoen tenperatura baxuetan. Egitate hori ados dagoke adizio-erreakzioarekin, non energia zinetikoaren soberakina eliminatu egin behar baita hirugarren gorputzekin gertatzen diren kolisioen bidez, jadanik alkenoek OH-arekin duten erreakzioen kasuan aipatu zen moduan. Bigarren behaketa bat hauxe da: tenperatura baxuetan, bai tolueno arruntak baita tolueno deuteratuak ere ($C_6H_5CD_3$) erreakzio-abiadura berdinarekin erreakzionatzen dute hidroxilo erradikalekin, hau da, ez da efektu isotopikorik[7] behatzen. Tenperatura altuetan, aldiz, konposatu

7. **Efektu isotopikoa*

Erreakzio-mekanismo batean Y–X loturek parte hartzen duten ala ez ziurtatzeko, efektu isotopikoa erabiltzen da. Honetan datza: erreakzio-abiadurak neurtu egiten dira Y atomoaren edo X atomoaren bi isotopo dituzten molekulekin. H–X loturaren kasuan, ohikoena izaten da molekula normalaren abiadura-konstantea eta D–X lotura duen molekula deuteratuaren abiadura-konstantea neurtzea. Efektu isotopikoaren jatorria zera da: isotopikoki ordezkatutako molekulen kasuan, funtsezko egoeren bibrazioek energia desberdina dute. Lehen hurbilketa batean, funtsezko bibrazio bat molekula osoa molekula diatomiko moduan kontsideratzea litzateke, atomoetariko bat H-a izanda, eta bestea, molekularen enparaua. Ikuspuntu honetatik, molekularen energia potentziala soilik litzateke isotopo arina eta molekularen enparaua lotzen duen loturaren distantziaren funtzioa. Isotopo astuna duen molekula antzera irudika daiteke, baina orain funtsezko bibrazioetariko bat D molekularen enparauari lotzen duen loturarena izango litzateke, eta are garrantzitsuagoa dena, kasu bietan, energia potentziala deskribatzeko erabiltzen den *energia potentzialaren kurba* berbera izango da. Gogoratuz hurbilketa honetan ohiko molekularen funtsezko maila bibrazionalaren energia ($E_1$) eta isotopo astunez ordezkatutako espeziearena ($E_2$) honela etorriko direla:

$$E_1 = \frac{1}{2} h \nu_1 \quad ; \quad E_2 = \frac{1}{2} h \nu_2$$

non $\nu_1$ eta $\nu_2$, isotopo arina eta astuna duen loturaren bibrazio-frekuentzia baita, hurrenez hurren. Frekuentzia hori ondoko eran azal daitekeenez:

$$\nu_i = 2\pi \sqrt{\frac{k}{\mu_i}}$$

deuteratuak motelago erreakzionatzen du, hau da, efektu isotopiko positiboa dago, eta horrek C – H (D) lotura baten hausturaren froga garbia ematen du.

Prozesu maioritarioa eraztunaren OH-aren adizioa da, aduktua eratuz. Minoritarioa, % 10 baino gutxiago (Atkinson, 1994) eta (Le Bras, 1997), hidrogenoaren erauzketa da, bentzilo erradikalen formazioarekin; horiek, atmosferan, ohiko bideari segituko diote: $O_2$-arekin erreakzionatu eta peroxi erradikalak formatu, eta horiek, gero, NO-arekin erreakzionatuko dute, bentzaldehidoa eta bentzil nitratoa formatuz, 4.19. eskeman ikus daitekeenez.

---

non $m_i$, i molekula bakoitzaren masa erreduzitua baita, eta *k* loturaren indar-konstantea, energia potentzialaren kurbak minimoan duen kurbaturaren menpekoa da, eta bi molekulentzat identikoa da, biek energia potentziaren kurba berberarekin irudikatzen baitira. Masa erreduzitua, $m_i$, honela etorriko da:

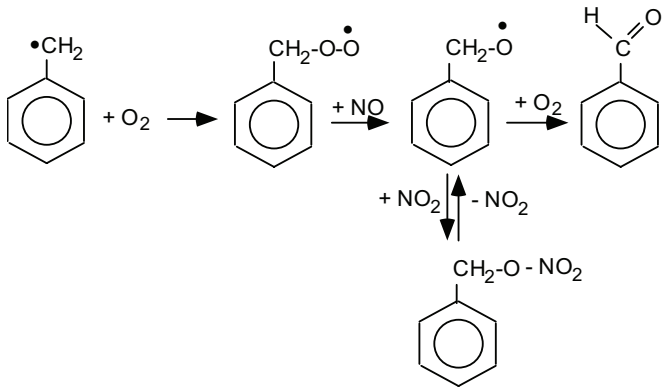
$$\mu_i = \frac{m_i M}{m_i + M}$$

non $m_i$, i isotopoaren masa baita, eta *M*, molekularen enparauaren masa. Kontsideratzen diren isotopoak hidrogenoa eta deuterioa direnean, $M >> m_i$ da, eta bibrazio-frekuentzien arteko zatiduraren balioa hau izango da:

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} > 1$$

eta hortik ondorioztatzen da $\nu_1 > \nu_2$, edo, berdina dena, $E_1 > E_2$: molekula arinaren zero puntuko energia gorago egongo da molekula astunagoari dagokion maila baino.

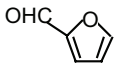
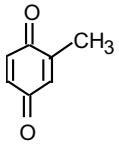
Erreakzioaren pauso determinatzaileak isotopoaren eta molekularen enparauaren arteko loturaren haustura inplikatzen badu, trantsizio-egoeran lotura hori ez da existituko edo oso ahulduta egongo da, eta horregatik egoera horren energia antzekoa izango da bi espezie ordezkatuentzat. Kontsideratzen bada aktibazio-energia ondoko bi energien diferentziarekiko proportzionala dela: trantsizio-egituraren energia eta funtsezko egoeran dagoenean molekulak duen energia; argi dago molekula arinak energia-langa txikiagoa gainditu behar duela molekula astunak gainditu behar duena baino, eta, ondorioz, molekula arinak bizkorrago erreakzionatu beharko du molekula astunak baino. Eskuarki, efektu isotopikoa kuantifikatzeko, erlazio batez kuantifikatzen da: isotopo arina erabiltzen denean lortzen den abiadura-konstantea zati isotopo astuna erabiltzen denean lortzen den abiadura-konstantea. Azaldutakoaren arabera, eta H-aren eta D-aren kasurako, zera beteko da: efektu isotopikoa positiboa denean: $\frac{k_H}{k_D} > 1$; efektu isotopikoa nabaritzen ez denean: $\frac{k_H}{k_D} \approx 1$; eta efektu isotopikoa inbertsoa denean: $\frac{k_H}{k_D} < 1$.

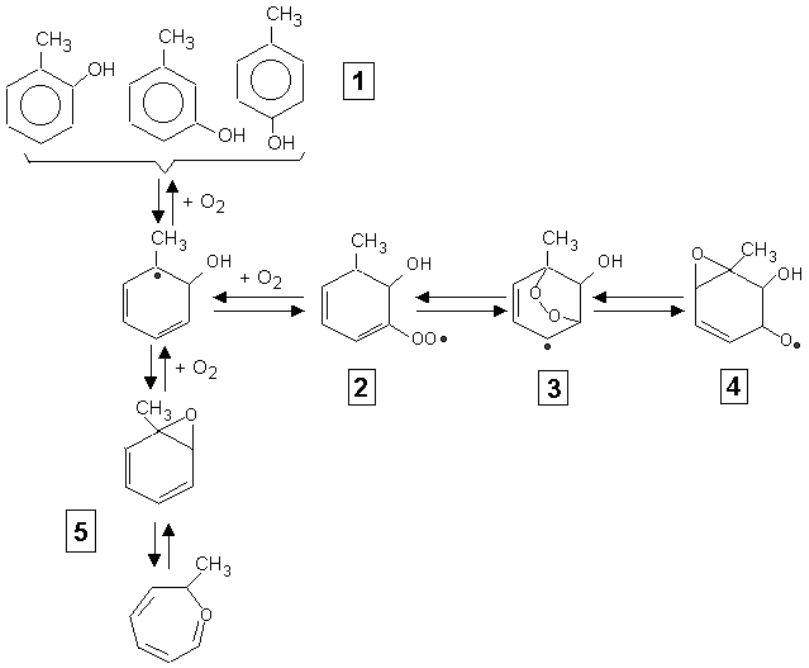



**4.19. eskema.**

Hidroxilo erradikalek hasitako toluenoaren oxidazio atmosferikoaren erreakzio globalaren produktuak oso ugariak dira (60 espezietik gora detektatu dira), 4.19. taulan ikus daitekeen moduan. Bertan sartu dira goi-pisu molekularrak dituzten produktu batzuk, baldintza naturaletan toluenoaren fotooxidazioan identifikatuak izan direnak. Puntu honetan esan behar da ikertzaileek etekin oso desberdinak lortu dituztela, bai produktu aromatiko hidroxilatuekin —zehazki, kresolen kasurako toluenoaren oxidazioan—, bai karbonilodun produktuekin, bai formatutako $HO_2$ erradikalekin. Desadostasun horiek produktuen etekin esperimentalak azaltzeko proposatu diren mekanismo desberdinetara eraman dira: desadostasunok aduktuaren erreakzio-bide posibleekin erlazionatuta daude. Gaur egunean badirudi onartuta dagoela aduktuaren deskonposizio atmosferikoa urria dela eta askotariko produktu horiek ematen dituzten prozesuen sekuentziaren lehen pausoa atmosferako oxigenoarekin edo beste espezie atmosferikoekin gertatzen den erreakzioa dela. Testuinguru horretan, bentzenoaren aduktuaren erreakzio-abiadura $O_2$-arekin, inguruko tenperaturan, $k = 1{,}5 \times 10^{-16}$ $cm^3molekula^{-1}s^{-1}$ ordenakoa da, eta $NO_2$-arekin duen erreakzio-abiadura baino hiru magnitude-ordena txikiagoa da; soilik atmosfera oso kontaminatuetan ($NO_2$-aren kontzentrazioak, 200 ppb) ikusten da erreakzio honen eragina bentzenoak oxigenoarekin dituen oxidazio-prozesu ohikoen gainean: orduan % 10 izateraino irits daiteke (Koch *et al.,* 2000). Gaur egun oxigenoarekin duen erreakzioan bost espezie bitarteko postulatzen dira: (1) fenol motako konposatuak; (2) peroxi erradikalak; (3) bizikloalkilo erradikalak; (4) epoxido-alkoxi erradikalak; eta (5) areneoxidoak. Denak 4.20. eskeman erakusten dira —(Volkamer *et al.,* 2001) lanetik egokitua—.

**4.19. taula. Toluenoaren fotooxidazioan, inguruko baldintzetan, identifikatutako produktuak.**

| Konposatua | Egitura | Konposatua | Egitura |
|---|---|---|---|
| Bentzaldehido | $C_6H_5CHO$ | Nitrobentzaldehido | $C_6H_4(CHO)NO_2$ |
| *o*-, *m*-, *p*-kresolak | $C_6H_4(OH)(CH_3)$ | Nitrokresol | $C_6H_3(CH_3)(OH)NO_2$ |
| Metilglioxal | $CH_3COCHO$ | Dihidroxitolueno | $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ |
| Glioxal | $(CHO)_2$ | Tolualdehido | $C_6H_4(CH_3)CHO$ |
| Azido azetiko | $CH_3COOH$ | Bentzilo nitrato | $C_6H_5CH_2ONO_2$ |
| 2-oxo-3-buteno | $CH_3COCH=CH_2$ | Alkohol bentziliko | $C_6H_5CH_2OH$ |
| 1,4-butenodial | CHOCH=CHCHO | Dinitrotolueno | $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$ |
| 3-hidroxi-3-buteno-2-ona | $CH_3COC(OH)=CH_2$ | 4,5-dioxo-2-hexenal | $CH_3COCOCH=CHCHO$ |
| 3,5-hexadieno-2-ona | $CH_3COCH=CHCH=CH_2$ | Nitrotolueno | $C_6H_4(CH_3)NO_2$ |
| 4-oxo-2-pentenal | $CH_3COCH=CHCHO$ | 1-penteno-3,4-diona | $CH_3COCOCH=CH_2$ |
| 2-hidroxi-1,4-butenodial | CHOC(OH)=CHCHO | 2-oxo-3-butenal | $OHCCOCH=CH_2$ |
| Fenol | $C_6H_5OH$ | Nitrofenol | $C_6H_4(OH)NO_2$ |
| 2-hidroxi-3-oxobutanal | $CH_3COCH(OH)CHO$ | Azido bentzoiko | $C_6H_5COOH$ |
| 3-hidroxi-4-oxo-2-pentenal | $CH_3COC(OH)=CHCHO$ | Hidroxibentzaldehido | $C_6H_4(CHO)OH$ |
| Bentzeno dikarboxialdehido | $C_6H_4(CHO)_2$ | 3-hidroxi-3,5-hexadieno-2-ona | $CH_3COC(OH)=CHCH=CH_2$ |
| 6-oxo-5-hidroxi-2,4-heptanodial | $CH_3COC(OH)=CHCH=CHCHO$ | Furano | |
| 2-metilfurano | | Furfural |  |
| 2-metil-1,4-bentzokinona |  | | |

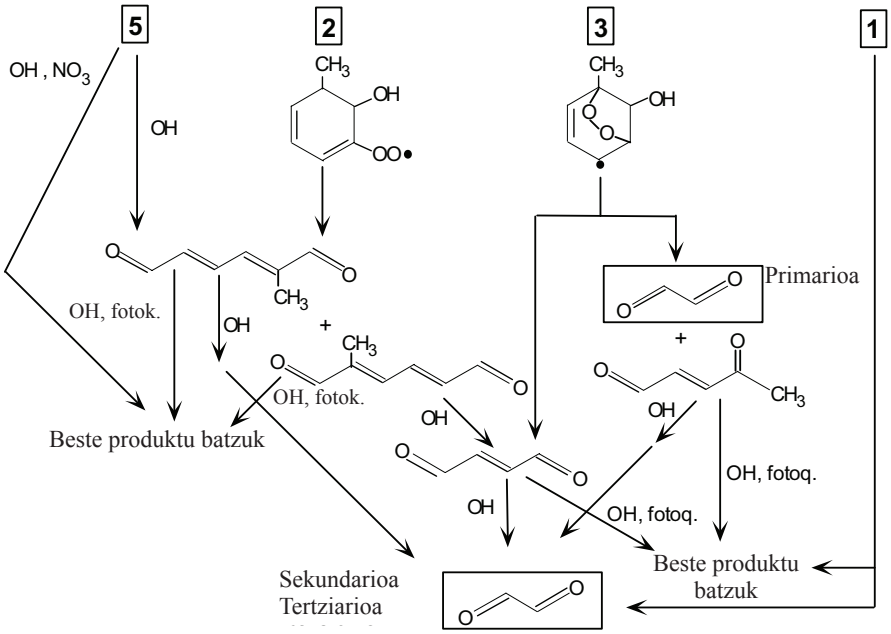


**4.20. eskema.**

(1) bidetik hasita, oraintsu aurreratu egin da bide honetako fenol motako konposatuen kuantifikazioan: uste da aduktuen % 20k bide honi segitzen diola, eta eraztunean soberan dagoen H atomoaren abstrakzioz, atmosferako $O_2$-ak eraginda, kresol bilakatzen dira; mekanismo bizkorra, tarteko konposatu egonkorrik gabekoa, Klotz-ek eta kolaboratzaileek egindako esperimentuetan behatzen duten moduan; esperimentu horiek hauek ziren: toluenoaren fotooxidazioa, $NO_x$-aren presentzian eta fotorreaktore europarrean (EUPHORE) eginda, non ondoko balioak lortzen diren produktu oxigenatu aromatikoentzat: % 5,8; % 12; % 2,7 eta % 3,2, bentzaldehidoarentzat, *o*-kresolarentzat, *m*-kresolarentzat eta *p*-kresolarentzat, hurrenez hurren (Klotz *et al.,* 1998).

Desadostasunak agertzen dira azaldu nahi denean zein bidetatik datozen hark oxigenoarekin duen erreakzioan formatzen diren aduktuen enparauak, oso gutxi ezagutzen baita beste bitartekoen adarkatze-erlazioen gainean, formatzen badira ere, zeren ez baitago haien behaketa zuzenaren ebidentziarik. Oxidazio-prozesuak zein bidetatik gertatzen diren argitzeko, erreakzio-produktuen analisitik deduzitu nahi izan da, baina korrelazioa ez da bat-batekoa, zeren eta (2-5) bide desberdinetatik edozein produktu forma daiteke. Absortziozko espektroskopiaz egindako neurketen bidez, demostratu izan da ezen peroxi erradikalaren formazioa —2 bitartekaria— bateragarria dela oreka bizkor itzulgarri batekin, eta oreka-konstantea determinatu ahal izan da, balioak: $3{,}25 \times 10^{-19}$ $cm^3$, toluenoarentzat (Bohn, 2001), eta $2{,}9 \times 10^{-19}$ $cm^3$, bentzenoarentzat (Bohn eta Zetzsch, 1999). Salbuespen bat egin

behar da, eta 1 kasuan hiru isomero posibleak adierazi ziren moduan, 2 kasuan peroxi erradikalen zenbait isomero daude, eta goiko balio horiek isomero guztien balio globalak dira. Tolueno + OH erreakzioa, $O_2$-aren presentzian, aztertu da, eta erreakzio horren bitartekoak aztertu dira masa-espektroskopiaz ionizazio kimikoarekin, ikusi izan da erpin baten presentzia (*m*/e) = 141 denean, peroxi erradikalari esleitzen zaiona, eta 3 bizikloari garrantzi gutxi emanten zaio (Molina *et al.,* 1998) erradikalek erreaktorean igarotzen duten denbora laburraren kausaz. Haren oreka-konstantearen baliotik eta 2-ren formazioaren abiadura-konstantearen baliotik ($3 \times 10^{-15}$ $cm^3 \cdot s^{-1}$, toluenoarentzat), Bohn-ek ondorioztatzen du peroxi erradikalak bizitza-denbora oso laburra duela eta ez duela denbora nahikorik NO-arekin erreakzionatzeko, eta, beraz, 2-ren bidezko degradazio-bidea baztertu egin behar da (Bohn, 2001); 3 edo 4 espezieak dira oxidazio-prozesuko bitarteko espezie problableak. Testuinguru horretan, absortzio-espektroskopia optiko diferentzial delako teknikak ahalbidetu du aldibereko neurketa, troposferako baldintzetan (EUPHORE erreaktorea), eraztuna mantentzen duten produktuena eta glioxalarena —glioxala eraztunaren apurketaz sortzen den produktua da—; produktu horiek produktu primario moduan identifikatzen dira. Teknika horrek ahalbidetzen du bereiztea glioxalaren formazio primarioa beste edozein ondoko formaziotik (formazio sekundarioa), eta behatu izan da glioxalaren etekin primarioa, praktikan, mantendu egiten dela prozesu osoan zehar. Glioxalaren formazio primarioa bizikloalkil erradikalean zehar, 3, gertatzen da, erreakzio erradikalarioen segida bizkor batean, non tarteko konposatu egonkorrik ez baita formatzen, 4.21. eskeman erakusten den moduan, (Volkamer *et al.,* 2001) lanetik egokitua.




**4.21. eskema.**

Sekuentzia horrekin konpetitu dezakeen bide bakarra hau da, peroxi erradikal biziklikoak, 3, NO-arekin duen erreakzio konpetitiboa, eta haren transformazioa alkoxi erradikal batean (4); bide horrek, erreakzioaren baldintzetan, ez du moteltzen, era esanguratsu batean, glioxalaren formazioa (< 2 s). Eraztunaren apurketara, bizikloalkil erradikalaren bidez, 3, daramaten urratsak gailenak dira hidrokarburo mononuklear aromatikoen oxidazioan. Glioxala oso bizkor formatzen da, erreakzio erradikalarioen sekuentzia bizkor batean, non bitarteko konposatu egonkorrik ez baita formatzen. Aduktu + $O_2$ erreakzioan agertzen den glioxalaren etekin primarioa, bizikloalkil erradikalaren, 3, formazioaren etekinaren adierazle kuantitatibo bat da, balioak % 35ekoak izanik bentzenoaren kasuan eta % 5 gehiago toluenoaren eta *p*-xilenoaren kasuetan (Volkamer, 2001). 4.21. eskeman ageri den moduan, glioxala, baina sekundarioa, forma daiteke ere bikaterko espezie hauetatik: epoxi/alkoxi eta oxido/oxepin erradikaletatik. Mekanismo organikoen beste kontsiderazio zehatzetan sartu gabe, azaldutakotik ondoriozta daiteke ezen, aromatiko + OH prozesuen ulertzean aurrera goazen arren, oraindik karbonoaren balantzean defizit bat dagoela, eta hori atmosferako kimikan irekita dagoen ikerkuntza-arlo bat da. Goiko eskemetan aukeratu den aromatikoa toluenoa izan den arren, harentzat esandakoa aromatiko mononuklearrei aplikagarria zaie, eta antzeko zerbait itxaron daiteke OH-ak hidrokarburo aromatiko polinuklearrekin (HAP) dituen erreakzio atmosferikoetan, HAP-OH aduktuak formatuz, gero, seguru asko, atmosferan erreakzionatuko dute bai $O_2$-arekin bai $NO_2$-arekin, ingurugiroan detektatutako nitro-HAP-en formaziotik ondorioztatu daitekeen moduan (Atkinson, 2000).

ii) *Oxidazioa beste espezie oxidatzaile batzuekin*

Atmosferan ez dira garrantzitsuak ozonoak hasitako oxidazioak, konstante zinetikoaren balioak $10^{-21}$ $cm^3$ $molekula^{-1}s^{-1}$ ingurukoak baitira —zehazki, $2{,}9 \times 10^{-21}$, 1,3,5-trimetilbentzenoarentzat (Kramp eta Paulson, 1998)—; eta hori berori da xilenoarentzako muga maximoa. 4.20. taulako datuek erakusten dutenez, ohiko baldintzetan ez dira garrantzitsuak nitrato erradikalarekin eta kloro atomoekin gertatzen diren erreakzioak; hori berori ondorioztatzen da 4.1. taulan eman diren toluenoaren batez besteko bizitzak OH-arekiko, $NO_3$-arekiko eta Cl-arekiko. OH-arekin gertatzen den moduan, $NO_3$-arekin eta Cl-arekin gertatzen diren erreakzioak bi kanaletan zehar gerta daitezke: H-aren erauzketa albo-kateetatik, eta aduktu itzulgarrien formazioa. Aduktu bitzuon bizitza-denborak oso laburrak dira, $10^{-8}$ s-koa tolueno-$NO_3$ aduktuarentzat (Atkinson, 2000); eta hori islatzen da ondoko oreka-konstantearen balioan: bentzeno + Cl ⇄ bentzeno-Cl: $K$ = $(1\text{-}2)\times10^{-18}$ $cm^3$ $molekula^{-1}$ (Sokolov *et al.,* 1998). Balio horiek mugatu egiten dituzte haien erreaktibitate atmosferikoak. Toluenoarekin eta xileno deuteratuek $NO_3$-arekin egindako esperimentuek efekto isotopikoa agertzen dute, eta horrek adierazten du erreakzioak alkil talde bateko $–CH_3$ (edo $–CD_3$) H baten (edo D baten) abstrakzioz gertatzen direla nagusiki; gauza bera konfirmatzen dute abiadura-konstanteen balioek, alkanoekin dituzten erreakzioen konstanteen balioen ordena

berekoak izanik (ikus 4.2. taula); are gehiago, alkilo taldeen kopurua handiagoa egiten den heinean, erreakzio-abiadura handiagoa egiten da, eta ia 30 den faktore batez biderkatzen da toluenotik trimetilbentzenora igarotzean. Halaber, kloroarekin gertatzen diren erreakzioak ere H atomo baten abstrakzioz gertatzen dira, abiadura areagotuz doalarik eraztunarekin lotutako alkilo taldeen kopuruarekin; kasu honetan ere, koefiziente zinetikoen ordena 4.2. taulan dauden alkanoekin gertatzen diren erreakzioen koefizienteen ordenarekin konparagarria da.

**4.20. taula. Hidrokarburo aromatikoek $NO_3$ erradikalekin, Cl atomoekin eta Br atomoekin dituzten erreakzioen abiadura-konstanteak ($cm^3$ $molekula^{-1}s^{-1}$)**

| Aromatikoa | $NO_3$ $10^{16} \times k_{25}$ | Cl $10^{11} \times k_{26}$ | Br [g] $10^{14} \times k_{27}$ |
|---|---|---|---|
| Bentzeno | <0,3 [a] | $1,3x10^{-4}$ [b] | 0,05 |
| Tolueno | 0,78 [a]; 0,70 [b] | 5,91 [b]; 6,2 [d] | 1,3 |
| *o*-xileno | 4,1 [c]; 4,13 [b] | 15 [b]; 14,0 [d] | 8,9 |
| *m*-xileno | 2,6 [c]; 2,60 [b] | 14 [b];13,5 [d] | 6,6 |
| *p*-xileno | 5,0 [c]; 4,97 [b] | 15 [b]; 14,4 [d] | 9,0 |
| 1,2,3- trimetilbentzeno | 19 [c] | 24,2 [d] | 48 |
| *p*-zimeno | 10,0 [b] | 21 [e] | |
| Naftaleno | | 3 [f] | |

[a] IUPAC, datu gaurk.; [b] (McGillen *et al.,* 2007); [c] (Atkinson eta Arey, 2007) ; [d] (Wang *et al.,* 2005); [e] (Finlayson-Pitts *et al.,* 1999); [f] (Hewitt *et al.,* 2001) ; [g] (Bierbach *et al.,* 1999).

4.20. taulan sartu dira Br-ak zenbait konposatu aromatikorekin hasitako erreakzioen koefiziente zinetikoak. Aipatu da jadanik, Cl-ak hasitako erreakzioen garrantzia itsas inguruetan. Egoera berezi bat dago non KOLen (Konposatu Organiko Lurrunkor) erreakzioek, Cl-ak zein Br-ak hasita, aparteko garrantzia hartzen duten. Egoera berezi horiek udaberri artikoetan gertatzen diren ozonoaren desagertze-jazoerak dira. Egoera horien ezaugarriak hauek dira: ozonoaren galera bizkorra [ohiko kontzentrazioetatik detekzio-maila baino kontzentrazio baxuagoetara (30-40 ppm → <1 ppb-eraino, detekzio-muga)]; hidrokarburo zenbaiten kontzentrazioen gutxipena; eta Br-aren kontzentrazio altuak, 1995 eta 1996ko kanpainek erakutsi zuten moduan. Konposatu organiko batzuen kontzentrazio-aldaketak erakutsi zuen halogenoek parte hartzen zutela ozonoaren suntsipenean gertatzen ziren zikloetan (Ramacher, 1997). Gertaera horietan, Cl-aren eta Br-aren kontzentrazio integratuak, denboran zehar, dezenatan gehitzen ziren, eta Br-ari egozten zaio ozonoaren % 92ren galera, eta Cl-ari, soilik % 1ena (Ramacher *et al.,* 1999), zeren Br-aren kontzentrazio integratuak Cl-arenak baino hainbat magnitude-ordena handiagoak baitziren (Ariya *et al.,* 1999). Geroago egindako kanpainek kontu horiek guztiak konfirmatu zituzten. Horrela, Artiko kanadiarrean 1998an egindakoak erakutsi zuen ozonoaren galera, 15 ppb-tik < 1 ppb-eraino, soilik 24 ordutan gertatu zela. $O_3$-aren zinetikak eta hidrokarburoenak azaldu ahal izan ziren Cl-aren eta Br-aren kontzentrazioen balioak $7,5 \times 10^4$ eta

$1,4 \times 10^7$ molekula·cm$^{-3}$, hurrenez hurren baziren (Boudries eta Bottenheim, 2000). [Br] horrekin edo gertaera artikoetan behatutako batezbestekoarekin, $5 \times 10^7$ molekula·cm$^{-3}$ (Platt eta Jansen, 1995), toluenoaren batez besteko bizitza, atmosferan, 63 (18) egunekoa izan zitekeen, 4.1. taulan $NO_3$-arentzat eta Cl-arentzat erakutsitakoak baino askoz baxuagoa; eta 1,2,3-trimetil bentzenoarentzat, 31 (9) ordukoa.

iii) *Laburpena*

Hidrokarburo aromatikoak kontaminatzaile garrantzitsuak dira inguru urbanoetan. $NO_3$-arekin, $O_3$-arekin eta halogenoekin dituzten erreakzioak, oro har, motelak dira, eta ez dute garrantzi atmosferikorik. Atmosferan, haien degradazioa OH erradikalek hasten dute, bi bideari jarraituz: bat, minoritarioa (% 10 baino gutxiago), alkilo talde ordezkatzaileetan dauden C–H loturetatik (edo, bentzenoaren kasuan, eraztunaren C–H loturetatik) H bat erauziz, eta horrela sortutako alkilo erradikalek ohikoa den sekuentzia atmosferikoari segitzen diote. Bigarren bidea, nagusia, eraztunari OH erradikalaren adizioa da, OH-hidrokarburo aduktu baten formazioarekin. Aduktu horrek $NO_3$-arekin eta $O_2$-arekin erreakziona dezake; azken hori maioritarioa da eta berarentzat hainbat bide proposatu dira, denak guztiz argituta ez badaude ere.

OH erradikalen erreakzioak konposatu aromatiko monoeraztundunekin eta OH-arenak eta $NO_3$-arenak naftalenoarekin (eta haren alkilo-deribatuekin) nagusiki eraztunari adizioz gertatzen dira, baina $NO_3$-arena bentzenoaren alkilo-deribatuekin alkilo-adarretatik H-aren erauzketaz gertatzen da. OH-deribatu monoeraztundun aduktuek atmosferan batez ere $O_2$-arekin erreakzionatzen duten artean, OH-naftaleno aduktuek (eta haien alkilo-deribatuek) eta $NO_3$-naftaleno aduktuek (eta haien alkilo-deribatuek) erreaktibitate hautemangarriak dauzkate atmosfera urbanoetako $NO_2$-arekin (Atkinson eta Arey, 2007). Testuinguru horretan, esaterako, OH-aromatiko aduktuek $O_2$-arekin eta $NO_2$-arekin antzeko kantitateetan erreakziona zezaten, beharrezkoa zatekeen $NO_2$-aren kontzentrazio atmosferikoa 3 ppm ingurukoa izatea aromatiko monoeraztundun baten kasuan, hala nola toluenoaren kasuan; eta kontzentrazioa, $[NO_2] \approx 0,6$ ppm-raino jaitsi egingo zatekeen hidrokarburo poliaromatiko (PAH) baten kasuan, hala nola bifeniloaren kasuan; eta kontzentrazioa are baxuagoa izango zatekeen, $[NO_2] \approx 0,06$ ppm, beste PAH baten kasuan, naftalenoarenean alegia (Nishino *et al.,* 2008). Haren tokian adierazi zen ere, hidrokarburo aromatikoek duten garrantzia aerosolen formazioan, OH-ak, $NO_3$-ak eta $O_3$-ak hasitako toluenoaren oxidazioaren gaineko ikerketek erakusten duten moduan (Hurley *et al.,* 2000); Cl-ak hasitakoak (Karlsson *et al.,* 2001); UV erradiazioak hasitakoak (Hurley *et al.,* 2001), aerosoleko toluenoetekina kontsumitutako toluenoaren % 10 izateraino iritsiz. Oraintsuago berretsi da sulfato-partikulen aziditatearen eragina toluenoaren, *m*-xilenoaren eta bentzenoaren oxidazioetatik datozen aerosolen etekinetan (Ng *et al.,* 2007) eta toluenoaren oxidaziotik datozen aerosolen etekinetan (Cao eta Jang, 2008).

## *4.11. KONPOSATU ORGANIKO OXIGENATUEN ERREAKZIOAK*

Oraintsura arte, atmosferan presente diren konposatu organiko oxigenatuak batez ere kontaminatzaile sekundarioak ziren, hidrokarburoen oxidazioan sortuak. Gaur egun kontaminatzaile primarioen papera gehitu behar zaie, haiek automobilen ohiko erregaiekin nahastuta gero eta gehiago erabiltzen dira-eta, horrela fotokimikoki aktiboak diren lurrunkorren emisioak gutxitzeko bai eta pinturetan disolbatzaile gisan erabiltzen diren beste Konposatu Organiko Lurrunkor (KOL) batzuk ordezkatzeko ere. Bestalde, karbonilodun konposatuek, hala nola aldehidoak eta zetonak, erreakzio multzo zabala pairatzen dute, bai kimikoak bai fotolitikoak, eta rol nagusia betetzen dute hainbat prozesu atmosferikotan, eta bitarteko espezie erabakigarriak dira goi-atmosferako OH-aren produkzio autokatalitikoan (Lary eta Shallcross, 2000). Horregatik, gero eta handiagoa da konposatu oxigenatuek atmosferako kimikan duten garrantziaren gaineko bibliografia.

Konposatu oxigenatuek degradazio atmosferikoa nagusiki OH-arekin, $NO_3$-arekin eta Cl atomoekin hasten dute, hidrokarburoen moduan. Troposferako oxidatzaile nagusia OH erradikala da eta horrela gertatzen da ere konposatu oxigenatuekin. 4.21. taulan eta 4.22. taulan ikus daitezke zenbait konposaturen abiadura-konstanteak OH-arekin eta $NO_3$-arekin, hurrenez hurren. Hidrokarburoekin gertatzen zen moduan, baldintza oso berezietan izan ezik (gauez, $NO_3$-aren kasurako, eta batzuetan geografikoak, Cl-aren kasurako), azken bi oxidatzaile horiek ez dute garrantzirik konposatu oxigenatuen degradazio atmosferikoan, salbu kasu oso berezietan, hala nola kresolak, erreakzio-abiadura altua baitute $NO_3$-arekin, edo formaldehidoa, non —4.1. taulan erakutsi zen moduan—, $HO_2$ erradikalak hidroxiloarekin abantailaz lehiatzen baitu. Aipatu behar da badagoela beste eragile degradatzaile bat konposatu oxigenatu batzuen degradazioaren erantzulea dena, eta hori da argia, hain zuzen, zeren C=O talde kromoforoaren $n \rightarrow \pi^*$ trantsizioak 250-350 nm-ko eskualdean absorbatzen baitu, molekulen fotolisia eraginez, eta hainbat erradikalen iturria baita.

**4.21. taula. OH + konposatu organiko oxigenatu erreakzioen abiadura-konstanteak, 298 K-ean, eta haien aldakuntza *T*-rekin ($k_{28} = Ce^{D/T}$) [a]**

| Konposatu organikoa | $10^{12} \times k_{28}$ ($cm^3$ molekula$^{-1}$ $s^{-1}$) | $10^{12} \times C$ ($cm^3$ molekula$^{-1}$ $s^{-1}$) | D (K) |
|---|---|---|---|
| Fenol [a] | 28 | 0,47 | 1220 |
| *o*-kresol [a] | 41 | 1,6 | 970 |
| *m*-kresol [a] | 59 | 2,3 | 965 |
| *p*-kresol [a] | 49 | 1,9 | 970 |
| HCHO | 8,5 [a]; 8,5 [h] | 5,4 [a]; 5,5 [h]; [f] | 135 [a];125 [h]; [f] |
| $CH_3CHO$ | 15 [a]; 15,3 [e]; 15 [h] | 4,7 [a]; 5,2 [e]; 4,63 [h] | 345 [a]; 322 [e]; 350 [h] |
| $CH_3CH_2CHO$ | 19 [a]; 18,7[e] | 4,9 [a]; 4,8 [e] | 405 [a]; 405 [e] |
| $CH_3(CH_2)_2CHO$ | 24 [a]; 23,7 [e] | 6,0 [a]; 6,2 [e] | 410 [a]; 411 [e] |
| $CH_3(CH_2)_3CHO$ | 28 [b]; 26,6 [e] | 99 [b]; 8,6 [e] | 310 [b]; 336[e] |
| $CH_3COCH_3$ | 0,18 | [c] | [c] |
| $CH_3C(O)CH_2CH_3$ | 1,1 [a]; 1,1 [e] | 1,5 [a] ; [g] | –90 [a]; [g] |
| $CH_3C(O)CH_2CH_2CH_3$ [b] | 4,4 | | |
| $(CHO)_2$ [a] | 9,7 | 3,1 | 340 |
| $CH_3COCHO$ [a] | 13 | 1,9 | 575 |
| $CH_3COCOCH_3$ [a] | 0,23 | 0,525 | –243 |
| $CH_3OH$ | 0,90 [a]; 0,91 [h] | 2,85 [a]; 2,9 [h] | –345 [a]; –345 [h] |
| $CH_3CH_2OH$ | 3,2 [a]; 3,35 [h] | 3,0 [a]; 3,35 [h] | 20 [a]; 0 [h] |
| $CH_3CH_2CH_2OH$ | 5,8 [a]; 5,7 [e]; 56 [h] | 4,6 [a]; 6,3 [e] ; 4,4 [h] | 70 [a]; –30 [e]; 70[h] |
| $CH_3CH(OH)CH_3$ | 5,1 [a]; 5,5 [h] | 2,6 [a]; 3,0 [h] | 200 [a]; 180 [h] |
| $CH_3C(CH_3)_2CH_2OH$ [b] | 5,5 | | |
| $CH_3(O)CH_3$ [a] | 2,8 | 5,7 | –215 |
| $CH_3CH_2(O)CH_2CH_3$ [b] | 13,1 | $8,91 \times 10^{-6}$ | 837 |
| $CH_3(O)C(CH_3)_3$ [b] | 2,94 | $6,54 \times 10^{-6}$ | 483 |
| $C_4H_9(O)CH_2CH(OH)CH_3$ [d] | 37,3 (296 K) | | |
| $C_2H_5(O)C_2H_4(O)C_2H_4OH$ [d] | 57,2 (296 K) | | |
| $C_4H_9(O)C_2H_4(O)C_2H_4OH$ [d] | 74,4 (296 K) | | |
| HCOOH | 0,45 [a]; 0,40 [h] | 0,45 [a]; 0,40 [h] | 0 [a]; 0 [h] |
| $CH_3COOH$ | 0,69 [a]; 0,69 [h] | 0,040 [a]; 00315 [h] | 850 [a]; 920 [h] |
| $CH_3CH_2COOH$ [a] | 1,2 | 1,2 | 0 |
| Akroleina [e] | 21,6 | 7,1 | 333 |
| Metakroleina [e] | 32 | 9,0 | 380 |
| Aldehido krotoniko [e] | 36 | 6,0 | 533 |
| Metil binil zetona [a] | 20 | 2,6 | 610 |

[a] IUPAC, Datu gaurk.; [b] Hemen bilduta: (Atkinson eta Arey, 2003);
[c] $k = 8,8 \times 10^{-12} e^{(-1320/T)} + 1,7 \times 10^{-14} e^{(423/T)}$ [a]; [d] (Aschmann *et al.,* 2001) ; [e] (Calvert *et al.,* 2011);
[f] $k = 1,26 \times 10^{-17} T^2 e^{(613/T)}$ [e] ; [g] $k = 3,23 \times 10^{-18} T^2 e^{(391/T)}$ ; [h] NASA, 17. Ebal.

**4.22. taula. $NO_3$ + konposatu organiko oxigenatu erreakzioen abiadura-konstanteak, 298 K-ean eta haien aldakuntza *T*-rekin ($k_{29} = Ce^{-D/T}$)**

| Konposatu organikoa | $10^{16} \times k_{29}$ ($cm^3$ molekula$^{-1}$ $s^{-1}$) | $10^{12} \times C$ ($cm^3$ molekula$^{-1}$ $s^{-1}$) | D (K) |
|---|---|---|---|
| Fenol | $4,5\times10^4$ [b]; $3,8\times10^4$ [c] | | |
| *o*-kresol | $1,4\times10^5$ [c] | | |
| *m*-kresol | $1,0\times10^5$ [c] | | |
| *p*-kresol | $1,1\times10^5$ [c] | | |
| formaldehido | 5,8 [b];5,5 [d]; 5,8 [g] | | |
| azetaldehido | 26 [b]; 27 [d] ; 24 [g] | 1,6 [b]; 1,4 [d]; 1,4 [h] | 1920 [b]; 1860 [d]; 1900 [h] |
| butanal | 114 [b]; 110 [d] | 1,50 [b]; 1,7 [d] | 1500 [b];1500 [d] |
| 2-metilpropanal | 117 [b]; 125 [d] | 3,9 [b]; 1,67 [d] | 1730 [b]; 1460 [d] |
| pentanal | 162 [b] | | |
| Pinonaldehido | 200 [b]; 200 [d] | | |
| Azetona | <0,3 [d] | | |
| 3-metil-2-butanona | <5 (300 K) [a] | | |
| metil binil zetona | <6 [d]; | | |
| Metanol | 1,3[b]; 1,3 [d] | 0,94 [d] | 2650 [d] |
| Etanol | <20 [b]; <20 [d] | | |
| 2-propanol | 14 [b]; 14 [d] | | |
| 2-butanol | 20 [a] ; 20 [d] ; 25,1[e] | | |
| Dimetil eter | 2,6 (295 K) [a]; 2,3 [b] ;1,06 [f] | 1,40 [a] | 2525 [a] |
| Dietil eter | 28 [a] ; 32 [b] ;31,1 [e] ; 28 [f] | 3,88 [a] | 2065 [a] |
| Di-*n*-propil eter | 65 (295 K) [a]; 60 [b] | 3,33 [a] | 1870 [a] |
| Metil formiato [a] | ≤0,036 (296 K) | | |
| Metil azetato [a] | 0,07 (296 K) | | |
| Metil propionato[a] | 0,33 (296 K) | | |
| Furano [a] | $9,98\times10^3$ (295 K) | | |
| 2-metilfurano [a] | $2,57\times10^5$ (295 K) | | |
| Tetrametilfurano [a] | $1,18\times10^6$ (295 K) | | |

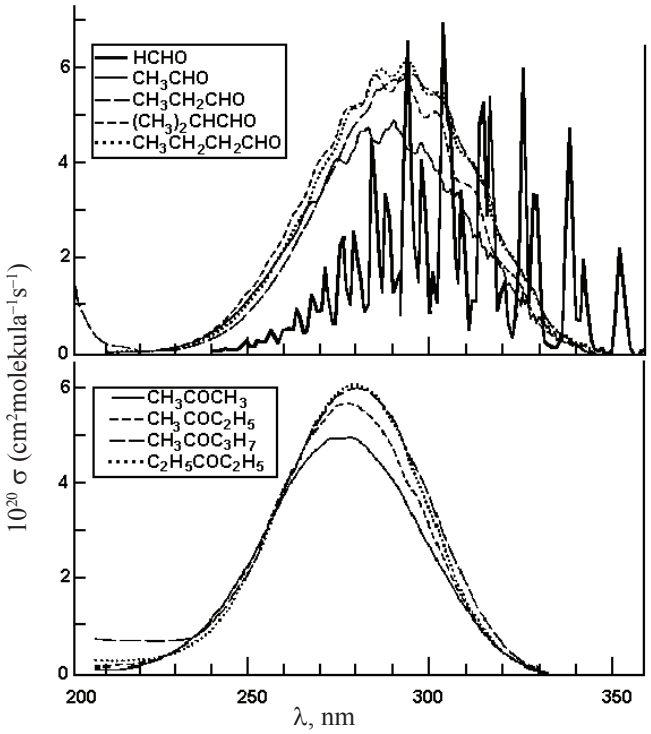
[a] (Le Bras, 1998) ; [b] (Calvert *et al.,* 2011) ; [c] IUPAC, 2. Bol.; [d] IUPAC, Datu gaurk.; [e] (Moreno *et al.,* 2012); [f] (Chen *et al.,* 2009); [g] NASA, 17. Ebal.

i) *Karbonilodun konposatuak*

Karbonilodun konposatuen talde kromoforoak 250-350 nm-ko argia ahulki absorbatzen du, aldehidoen eta zetonen espektroek erakusten duten moduan (ikus 4.3. irudia). Formaldehidoa berezia da zeren, aurrerago esan den moduan, $HO_2$ erradikalen iturria baita fotolisia pairatzean, azilo erradikala formatuz:

$$HCHO + h\nu \rightarrow H + HC^{\bullet}O \qquad (3.28)$$

Prozesu hau ez da formaldehidoaren deskonposizio fotolitikoaren bide bakarra, 4.23. taulan ikusten den moduan, non bigarren bide bat ere agertzen baita. Taula berean sartzen dira kate laburreko aldehidoen eta zetonen fotolisiak, eta ikusten da sortzen diren erradikalen kopuru handia. (3.28) erreakzioa eta beste konposatu batzuen fotolisi-prozesu batzuk (hala nola azetaldehidoa, propanala, azetona, eta ondoko α-dikarboniloak: glioxala, metilglioxala, eta 2,3-butanodiona) konpetitiboak dira OH erradikalak hasitako degradazio atmosferikoaren prozesuetan, eta batzuetan abantailaz. Aldiz, OH-ak hasitako degradazioak nagusiak dira kate luzeko aldehidoen eta zetonen kasuan (Atkinson, 2000).




**4.3. irudia. Aldehidoen eta zetonen absortzio-espektroak. Egokituak (HCOH: IUPAC, VII. gehig.), eta besteak (Martinez *et al.,* 1992).**

**4.23. taula. Zenbait konposatu karbonilodunen fotolisia [a]**

| Konposatu oxigenatua | 1. kanala | 2. kanala | 3. kanala | 4. kanala |
|---|---|---|---|---|
| HCHO | H+HCO * | $H_2$+CO | | |
| $CH_3CHO$ | $CH_4$+CO | $CH_3$+HCO* | $CH_3CO$+H | |
| $C_2H_5CHO$ | $C_2H_5$+HCO* | $C_2H_6$+CO | $C_2H_4$+HCHO | $CH_3$+$CH_2CHO$ |
| $(CHO)_2$ | $H_2$+2CO | 2HCO* | HCHO+CO | H+CO+HCO |
| $CH_3COCH_3$ | $CH_3$ +$CH_3CO$ * | $2CH_3$+CO | | |

[a] IUPAC, VII. Gehig. ; * Kanal preferentea.

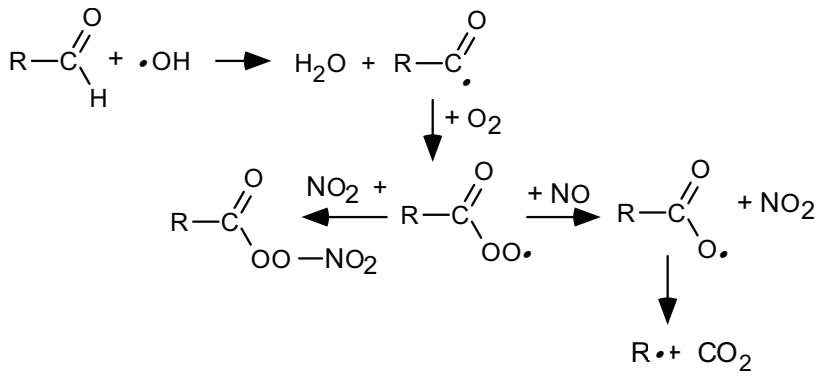
OH-ak hasitako prozesuak (eta berdin $NO_3$-ak eta Cl-ak hasitakoak) hidrogeno atomo baten erauzketa dira, azilo erradikalen formazioarekin:

$$RCHO + OH \rightarrow RC^{\bullet}O + H_2O \qquad (4.20)$$

Horrela sortutako azilo erradikalek hidrokarburoen kasuan sortutako erradikalen sekuentzia analogoei segitzen diete, hots: erreakzioa oxigenoarekin, azilperoxi erradikalak formatuz, peroxilo erradikalek atmosferan erreakzionatzen duten antzera erreakzionatuz (puntu hau jadanik aipatu zen 4.4. taula iruzkindu zenean), hau da, erreakzio bizkorrak oxido nitrikoarekin edo/eta nitrogeno dioxidoarekin, 4.22 eskeman adierazten den moduan, eta azken kasu horretan peroxiazilnitratoak lortzen dira, horien artean peroxiazetil nitratoa (PAN) nabaria da, zeinak efektu fitotoxiko ezagunak dituen, eta atmosfera kontaminatuetan begien narritaduraren erantzulea den. Erreakzio-eskema horrekiko salbuespena formaldehidoa da, zeren (3.30)-ean ikusi zen moduan, (4.20)-an formatutako HCO-a zein fotokimikoki formatutakoa, $O_2$-arekin erreakzionatuz, $HO_2$-aren troposferako formazio-iturri nagusia baita:

$$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2 \qquad (3.30)$$

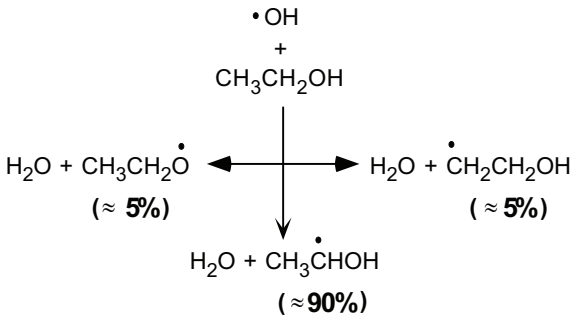
Zetonen gainean, OH-arekin pairatzen duten erreakzioa C–H loturetan kokatutako edozein H baten abstrakzioz gertatzen da, alkilo erradikalen formazioz, eta erradikal horiek jarraituko diote jadanik aipatutako erreakzio atmosferikoen segidari.



**4.22. eskema.**

ii) *Alkoholak eta eterrak*

Alkohol alifatikoek OH erradikalekin erreakzionatzen dute H-aren erauzketaz, bai O–H loturatik bai C–H loturetatik, baina O–H loturen disoziazio-energia (104 kcal·mol$^{-1}$) handiagoa denez (≈ 10 kcal·mol$^{-1}$) C–H loturen disoziazio-energia baino, erauzketa probableena hidrogeno alkilikoena da. 4.23. eskeman ematen dira etanolarentzako erradikalen etekinak (IUPAC, VII. Gehig.).



**4.23. eskema.**

Oso bizkorrak dira alkoholen erreakzioak Cl atomoekin, koefiziente zinetiko hauetatik, 298 K-ean, eta *n*-alkohol alifatikoentzat, ondorioztatzen denez: $k$(metanol) = 5,5 × 10$^{-11}$, $k$(etanol) = 10 × 10$^{-11}$, $k$(propanol) = 17 × 10$^{-11}$, $k$(butanol) = 22 × 10$^{-11}$, $k$(pentanol) = 24 × 10$^{-11}$ eta $k$(hexanol) = 31 × 10$^{-11}$ (Calvert *et al.,* 2011).

OH erradikalek eter ziklikoekin, eter alifatikoekin, glikoeterrekin eta azetalekin duten erreakzioa H atomo bat erauziz gertatzen da, batez ere eter funtzioaren, –O–, alboko C–H loturetako H-a erauziz, alkilo erradikalak sortuz, eta horiek ohiko sekuentzia atmosferikoei jarraitzen diete.

Beste espezie oxigenatu batzuen oxidazio-erreakzio atmosferikoen ebidentzia esperimental handia dago (nagusiki OH erradikalaren bidez), baina ez dira hemen tratatuko, emandako adibideak nahikoa dira gertatzen diren prozesuen konplexutasuna adierazteko.

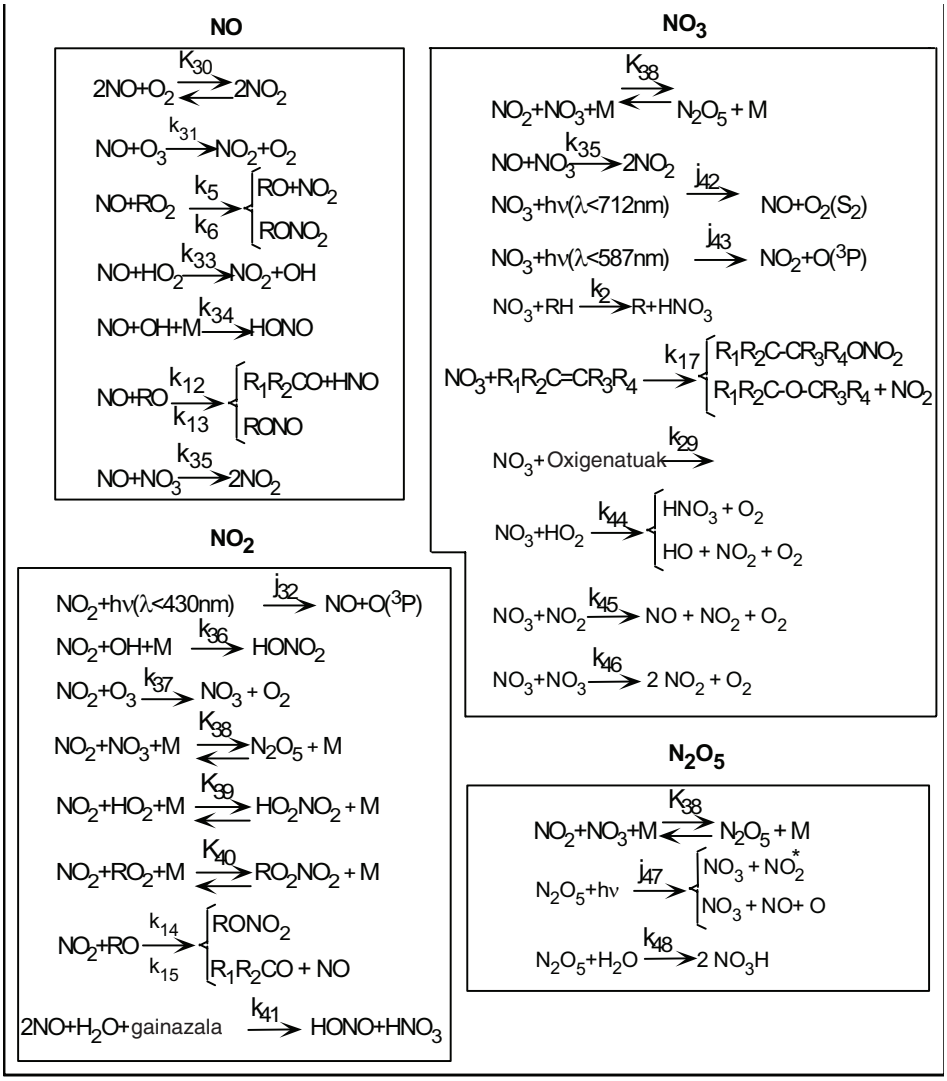
iii) *Aerosolak eta zinetika*

Hala ere, nitrogenoaren konposatuen troposferako erreakzioen azterketarekin hasi baino lehen, komenigarria litzateke ohartaraztea ezen kezka badagoela aerosolek atmosferako kimikan duten paperaren gainean, zeren eta, euri azidoaren formazioaren zinetikan hodeien presentziak jokatzen duen efektuaz aparte —fase likido bat ematen dute, non oxidazio-erreakzioak bizkorrago gertatzen baitira fase gaseosoan baino, 6. kapituluan ikusiko denez—, badirudi aerosolen hainbat osagaik, atmosferan beti presente daudenak, konposatu organikoen atmosferako erreakzio batzuk katalizatzen dituztela. Testuinguru horretan, Oh-k eta Andino-k jarraitu diete *n*-heptanoak, *p*-xilenoak eta 1-propanolak (hots, hidrokarburo saturatu baten, aromatiko baten eta konposatu oxigenatu baten ereduak) OH-arekin dituzten zinetikei, $(NH_4)_2SO_4$-aren aerosolen presentzian eta absentzian, eta ikusi zuten aerosolaren presentziak % 20 baino gehiago areagotzen zuela 1-propanolaren erreakzioaren abiadura erlatiboa *n*-hexanoaren edo *p*-xilenoaren abiadurekiko, eta azken horien artean ez zidurien aldatzen zirenik (Oh eta Andino, 2000). Are gehiago, oraintsuago egindako ikerketek, egileek berek aurkezten dute nola 1-propanolaren erreakzioaren abiaduraren gehikuntza aerosolaren mota eta kontzentrazioaren araberakoa den, eta aerosoletako amonio-gatzetan dagoen $NH_4^+$ espeziea da alkoholaren oxidazioaren espezie sustatzailea, ioi-alkohol interakzio bortitz baten bidez, eta horrek gutxitu egingo luke OH erradikalen erasoaren hasierako prozesuaren aktibazio-energia (Oh eta Andino, 2002). Ebidentzia esperimental zuzen hau batu egiten da ereduen bidez ez-zuzenki lortutako ebidentziarekin; eredu horiek erakusten dute gako-prozesu atmosferiko askoren fotolisi-konstanteekin asoziaturiko ziurtasun eza, aerosolen presentziak eragindakoa. Horrela, Liao eta kolaboratzaileek egindako lan batean, non aztertzen baita aerosolen eragina troposferan gertatzen diren 14 fotolisiren abiaduren balioetan, zera ikusten da, sulfatozko aerosolen presentziak fotolisi-abiadurak areagotzen dituela (denentzat, % 5, globalki); aldiz, kedarraren presentziak abiadura horiek gutxitu egiten ditu % 9 eta 19 artean (Liao *et al.,* 1999); eta beste lan batean, He eta Carmichael-ek egindakoan, ikusten da nola aerosolen presentzia muga-geruzan ozonoaren formazioa inhibitzen duen, eta gainazaleko ozono-maila ia % 70 murrizten duen, inguru kontaminatuetan (He eta Carmichael, 1999). Hala ere, metanoak, etanolak, fenolak, azetilenoak eta p-xilenoak OH-arekin duten erreazkioetan egindako antzeko ikerketek, NaCl-aren, $(NH_4)_2SO_4$-aren eta $NH_4NO_3$-aren presentzian, erakutsi zuten aerosolaren presentziak ez zuela eraginik prozesuen zinetiken gainean, Oh eta Andinoren konklusioak baliogabetuz (Sorensen *et al.,* 2002). Testuinguru horretan zera pentsatu behar da, sistema gaseosoetan eta aerosolen presentzian, non R1(g) + R2(g) motako prozesu homogeneoak gauzatzen

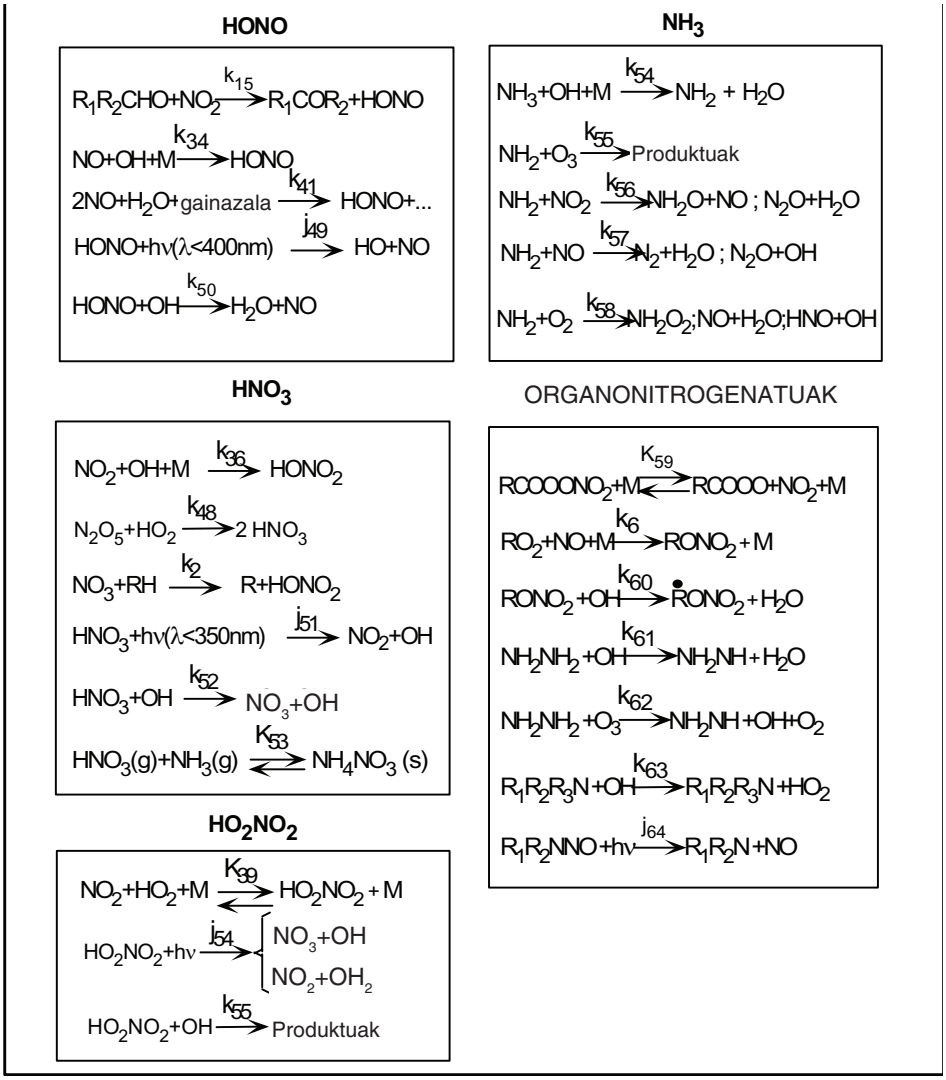
diren, erreaktiboetako bat edo biak aerosolen gainazalen gainean adsorba daitezkeela, eta horrela bi erreaktiboen artean erreakzioak gainazalean gerta daitezkeela, eta erreakzio horiek gehitu egin behar zaizkiola fase gaseosoan gertatzen den prozesuari. Horren gainean, ikus, adibidez, §6.5.vi, , §6.5.vii eta , §8.7 atalak, non argitzen baita prozesu heterogeneo hauen garrantzia $SO_2$-aren oxidazioan (lehen bi atalak) eta ozonoaren zuloen formazioan (hirugarrena); edo B. Finlayson-Pitts irakaslearen berrikuspena (Finlayson-Pitts, 2009).

## *4.12. NITROGENOA DUTEN TROPOSFERAKO OSAGAIEN ERREAKZIOAK: KONPOSATU EZ-ORGANIKOAK*

Nitrogenoa duten konposatuek, organikoek zein ez-organikoek, paper oso garrantzitsua jokatzen dute atmosferako kimikan, bai atmosfera kontaminatuetan baita atmosfera garbietan ere, zeren nitrogenodun konposatu asko erlazionatuta baitaude produktu organikoen oxidazioekin, *smog* fotokimikoarekin eta euri azidoekin. Atmosferan dauden nitrogenoaren konposatuen kimika zabala da; haiek pairatzen dituzten erreakzio asko jadanik eman dira kapitulu honetan eta aurrekoetan, baina egitate nabarmenen gainean berriro ekin behar da. Atmosferan presente dauden nitrogenoaren konposatu ez-organikoak oxidoak, azidoak eta amoniakoa dira, eta 4.3. eta 4.4. koadroetan laburbiltzen dira.




**4.3. koadroa. Nitrogenoaren oxidoen troposferako erreakzio primarioak eta sekundarioak.**




**4.4. koadroa. Nitrogenoaren konposatu desberdinen troposferako erreakzio primarioak.**

i) *Nitrogenoaren oxidoak*

Troposferako kimikarekin erlazionatutako oxidoak NO-a, $NO_2$-a, $N_2O_5$-a eta $NO_3$ erradikala dira. Oxido nitrikoa, NO, kontaminatzaile primarioa da, nagusiki errekuntza-prozesuetan egotzia, iturri higikorretatik zein estazionarioetatik, —ikusi 2.2. eta 2.4. taulak, eta 2.9.-2.11. irudiak— eta, harekin batera, aldi berean, $NO_2$-aren kantitate txikiagoak ere emititzen dira. $O_2$-ak eragindako NO-aren oxidazio atmosferikoa oreka-prozesu bat da:

$$2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2 \qquad (2.4)$$

non erreakzio zuzena 3 ordenako prozesu bat baita eta abiadura baxukoa, horregatik bide horretatik gertatzen den NO-aren oxidazioa,

$$2\,NO + O_2 \xrightarrow{k_{30}} 2\,NO_2 \qquad (4.21)$$

eragin atmosferiko gutxikoa da. Atmosferako NO-a oxidatzen da, bai, ozonoaren presentzian:

$$NO + O_3 \xrightarrow{k_{31}} NO_2 + O_2 \qquad (4.22)$$

muga-geruzan ohikoak diren baldintzetan segundo gutxi batzuetan gertatzen da, eta kantitate gutxienean dagoen erreaktiboa, praktikan, agortu egiten da; gehienetan erreaktibo hori, atmosfera kontaminatuetan edo NO-ak kontaminatutako inguruetan, ozonoa da; horrela, inguru horietako ozonoaren punta-kontzentrazioak NO-aren kontrolpean daude. Era horretan sortutako $NO_2$-ak, egunez, eguzkiko erradiazioa absorbatzen du bere absortzio-espektroak erakusten duen moduan (ikus 3.12. irudia), eta fotolisia pairatzen du, jadanik eman diren etekin kuantikoekin (ikus 3.6. taula):

$$NO_2 + h\nu(200 < \lambda \leq 420\ \text{nm}) \xrightarrow{j_{32}} NO + O(^3P) \qquad (4.23)$$

eta, ondoren, prozesu bizkor hau gertatzen da:

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (3.14)$$

Prozesu hori da troposferan dagoen ozonoaren formaziorako bakarra. Substantzia organikoen gabezian, (4.22), (4.23) eta (3.14) erreakzioek NO-aren, $NO_2$-aren eta $O_3$-aren formazio ↔ suntsitze ziklo bat osatzen dute, eta minutu gutxitan egoera estazionario bat lortzen da, non nitrogenoaren oxidoen kontzentrazioak ozonoaren kontzentrazioarekin erlazionatuta baitaude Leighton-en erlazioaren arabera:

$$\frac{[NO][O_3]}{[NO_2]} = \frac{j_{32}}{k_{31}} \qquad (4.24)$$

fluxu aktinikoaren, $j_{32}$, funtzio dena. Udako eguerdiko orduetan eta hodei gabeko zeruarekin, goiko erlazio horren balioa $4{,}4 \times 10^{11}$ da, eta horrek suposatzen du eguzki-orduetan eta [$O_3$] = 30 ppb denean, $\frac{[NO]}{[NO_2]} = 0{,}6$ dela; beraz, $NO_2$-a ugariagoa da haren prekurtsorea den NO-a baino —hori erakutsi zen, kualitatiboki, gutxienez,

3.1. irudian— eta hori gertatzen da $NO_x$-aren emisioetako osagai minoritarioa izan arren. Konposatu Organiko Lurrunkorren (KOL) presentzian ikusi da behin baino gehiagotan nola NO-a $NO_2$-raino oxidatzen den, hidroxilo erradikalak hasitako substantzia organikoen oxidazio-erreakzioen katean:

$$RO_2 + NO \xrightarrow{k_5} RO + NO_2 \qquad (4.6)$$

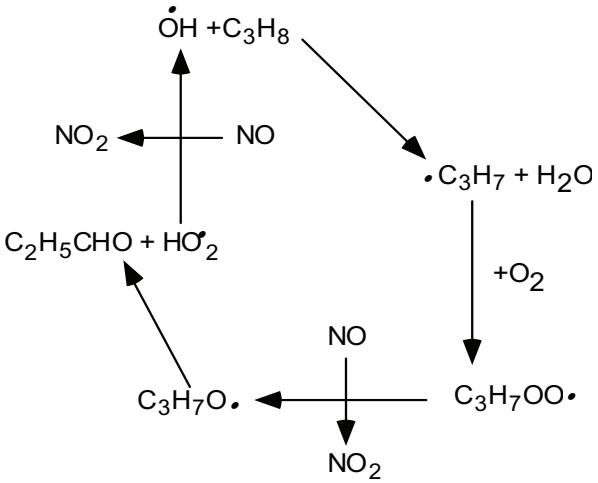
Hala ere, erreakzioa beste bigarren kanal batetik gerta daiteke:

$$RO_2 + NO \xrightarrow{k_6} RONO_2 \qquad (4.7)$$

eta kanal horrek (4.21)-ekin lehiatzen du NO-aren oxidazioan, eta konposatu organikoen oxidazio-prozesuetan atal zentrala jokatzen du, eta hori berori gertatzen da NO-aren oxidazioa beste erradikal batek, hidroperoxiloak, eragiten duenean:

$$HO_2 + NO \xrightarrow{k_{33}} NO_2 + OH \qquad (4.25)$$

Eta horrek OH-ak hasitako kate-prozesuari bukaera ematen dio, 4.24. eskeman agertzen den moduan, propanoaren kasurako zehaztuz.




**4.24. eskema.**

NO-aren beste erreakzio atmosferiko batzuk dira OH-arekin, RO-arekin eta $NO_3$-arekin dituenak, 4.3. koadroan argitzen den moduan. OH-arekin duen erreakzioak, azido nitrosoaren formazioarekin —egunez garrantzitsua izan zitekeena—, egunez ez du inolako transzendentzia atmosferikorik, zeren azidoa berehala fotolizatzen baita, hasierako erreaktiboa birsortuz, (3.25)-ean erakutsi zen moduan. Hala ere, arratsaldeko azken orduan sortutako HONO-ak NO-aren eta OH-aren gau-biltegi gisan jardun dezake, eta horiek, hurrengo goizean, eguzkiaren irteerarekin batera, berriro aska daitezke; bide hori OH-aren formazio-iturri hautemangarria da, 3.1. adibidean azaldu zen moduan. RO erradikalak ere NO-aren gau-biltegi tenporal gisan aritzen dira (ikus 4.5. eskema eta 4.9. taula), zeren RONO-ak berehala fotolizatzen baitira. Kontaminazio-iturrien hurbilean, errekuntza-prozesuetan, hala nola trafiko zarratuan edo zentral termoelektrikoetan, $NO_3$ erradikala desagertu egiten da NO-arekin duen erreakzioagatik:

$$NO_3 + NO \xrightarrow{k_{35}} 2\,NO_2 \qquad (3.37)$$

erreakzio hori bizkorra da, eta horregatik, ppt gutxi batzuetako kontzentrazioetatik gora ezin dira elkarrekin koexistitu NO-a eta $NO_3$ erradikalak; erreakzio horrek kontrolatzen du $NO_3$ erradikalen kontzentrazio nokturnoa. Gainera, inguru urbano kontaminatuetan, $NO_3$ erradikalek hasitako hidrokarburoen oxidazioaren intzidentzia garrantzi gutxikoa izango da.

4.24. taulan ematen dira erreakzio horien abiadura-konstanteak eta NO-aren batez besteko bizitza erreaktibo bakoitzarekiko, haien kontzentrazioak izanik atmosferako kontaminazioa moderatu eta bortitz artekoa denean.

**4.24. taula. NO-aren erreakzio atmosferikoen abiadura-konstanteak eta espero daitezkeen batez besteko bizitza-denborak, atmosferaren kontaminazioa moderatu eta bortitz artekoa denean[a].**

| X erreaktiboa | $k$, $cm^3$ molekula$^{-1}$ $s^{-1}$ | [X] [b] | $\tau$NO | Iruzkinak |
|---|---|---|---|---|
| $O_2$ | $k_{30}=2{,}0\times10^{-38}$ [c] | $5{,}2\times10^{18}$ | egunak | Ez eragin atmosferikorik |
| $O_3$ | $k_{31}=1{,}8\times10^{-14}$ | $2{,}5\times10^{12}$ | 22 s | Erreakzio zentrala aire garbian eta kontaminatuan |
| $RO_2$ | $(k_5+k_6)=9{,}0\times10^{-12}$ [d] | $3\times10^{9}$ | 38 s | Erreakzio zentrala aire garbian eta kontaminatuan |
| $HO_2$ | $k_{33}=8{,}5\times10^{-12}$ | $1{,}2\times10^{8}$ | 17 min | Erreakzio zentrala aire garbian eta kontaminatuan |
| OH | $k_{34}=3{,}3\times10^{-11}$ | $1\times10^{6}$ | 8 h | Produktuak NO-aren gau-biltegi gisan jardun dezake (bizkor fotolizatzen da) |
| RO | $(k_{12}+k_{13})=3{,}8\times10^{-11}$ [d] | $1\times10^{4}$ | 31 egun | Produktuak NO-aren gau-biltegi gisan jardun dezake (bizkor fotolizatzen da) |
| $NO_3$ | $k_{35}=2{,}6\times10^{-11}$ | $2{,}5\times10^{8}$ | 164 s | Gaueko [$NO_3$]-a kontrolatzen du |

[a] IUPAC, datu gaurk.; [b] Molekula $cm^{-3}$ ; [c] $cm^6$ molekula$^{-2}$ $s^{-1}$ ; [d] (Atkinson, 1997).

$NO_2$-aren gainean zera esan daiteke, haren atmosferako erreaktibitateak fotolisia (4.23) barneratzen duela, jadanik iruzkindua, horrek ozonoaren formazio troposferikoarekin duen garrantziarekin batera; eta ondoko konposatu hauekin dituen erreakzioak, OH, $O_3$, $NO_3$, $HO_2$, $RO_2$, RO eta $H_2O$, 4.3. koadroan sartuta daude. $NO_2$-aren oxidazioa, egunez, OH erradikalek egiten duten artean —prozesu hau garrantzitsua da azido nitrikoaren formazio atmosferikoan, gero, euri azidoen bidez eta beste jalkitze-prozesu batzuen bidez, konposatu nitrogenatu atmosferikoen hustubide garrantzitsuena baita—, gauez oxidatzailea $O_3$-a da —prozesu hau ere garrantzitsua da $NO_2$-aren eta $O_3$-aren kantitate hautemangarriak daudenean, zeren nitrato erradikalen iturria baita—, berau garrantzitsua da konposatu organikoen oxidazio nokturnoan —jatorri naturala zein antropogenikoa duten konposatuak—, eta erreakzio honek argirik behar ez duenez, nitrogenoaren oxidoen gau-kimikan parte hartzen du. $NO_2$-ak $NO_3$-arekin duen erreakzioa:

$$NO_3 + NO_2 + M \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} N_2O_5 + M \qquad (3.38)$$

prozesu itzulgarria da, eta gauez gertatzen da, $NO_3$-a formatzen denean, eta beste konposatu batzuekin —esaterako, NO-arekin— bizkor erreakzionatzen ez duenean; horrela formatutako $N_2O_5$-a nitrato erradikalen biltegi tenporal moduan ari da.

$NO_2$-ak $HO_2$-arekin duen erreakzioak azido peroxinitrikoa ematen du, termikoki ezegonkorra dena eta erreaktiboetan berehala deskonposatzen dena; hala ere, tropopausaren hurbileko zona hotzean $NO_2$-aren biltegi garrantzitsua izan daiteke (Cantrell, 1998). Gainera, termikoki ere deskonposatzen dira alkilperoxinitratoak, $RO_2NO_2$, $NO_2$-a peroxi, $RO_2$, erradikalei adizionatzen zaienean formatuak, eta horien artean bereizi egin behar dira peroxiazil nitratoak, estabilitate-maila bat dutenak, beste nonbait aipatuko direnak. $NO_2$-ak alkoxi erradikalekin erreakziona dezake, eta alkil nitratoak, $RONO_2$, formatu, edo, H erauzgarri bat badago, azido nitrosoa eta karbonilodun konposatu bat forma ditzake (ikus 4.5. eskema eta 4.9. taula).

Azken prozesu bat, eztabaidatik libre ez dagoena, $NO_2$-ak $H_2O$-arekin duen erreakzioa da, HONO-aren formazioarekin; azido horren garrantzia jadanik iruzkindu da goizetako OH erradikalen iturri moduan. Prozesua heterogeneoa da eta gainazal akuosoen edo solidoen gaienan gertatzen da. Hainbat mekanismo prosposatu dira: horietako batzuetan NO-ak parte hartzen du, bitartekari baten, $N_2O_3$-aren formazioarekin edo formaziorik gabe. Gaur egun, hala ere, onartzen da NO-ak ez duela parte hartzen erreakzioan, nahiz eta ez egon argi zein den ondoko erreakzioaren mekanismoa:

$$2\ NO_2 + H_2O + \text{gainazala} \rightarrow HONO + HNO_3 \qquad (4.26)$$

Jacob-ek adierazten duenez, gainazal akuosoetan eta solidoetan egindako laborategi-azterketek erakusten dute ezen HONO-aren formazioa deskriba daitekeela

halako mekanismo batez non prozesu mugatzailea $NO_2 \cdot H_2O$ delako konplexu superfizialaren eraketa baita:

$$\begin{aligned} NO_2 + H_2O + \text{gainazala} &\rightarrow NO_2 \cdot H_2O \text{ (gainazala)} \\ NO_2 \cdot H_2O \text{ (gainazala)} + NO_2 &\rightarrow HONO + HNO_3 \end{aligned} \qquad (4.27)$$

baina ez dago argi harrapaketa-koefizientearen balioak, $\gamma$ (§6.1ean sartuko da, prozesu heterogeneoak aztertzerakoan), zein diren, baina egokia dirudi $\gamma_{NO2} = 10^{-4}$ balioak (Jacob, 2000). Testuinguru horretan sakonduz, Amman eta besteek adierazten dute ezen HONO-aren formazioa kedarraren gainean oso bizkor gertatzen dela, abiadurak $10^5$-$10^7$ aldiz bizkorrago laborategian beste gainazal mota batzuen gainean egindako azterketan baino, eta non HONO-aren formazioa (4.26) desproportzio-prozesuaren bidez barik, $NO_2$-aren erredukzioz gertatzen den, gainazaleko gune erreduzituen gainean:

$$NO_2 + S_{erred}S_{ads} \rightarrow HONO(g) + S_{oxi}S_{ads} \qquad (4.28)$$

non $S_{erred}S_{ads}$ eta $S_{oxi}S_{ads}$ direlakoek zera adierazten dute, hurrenez hurren: gainazalaren gaineko gune erreduzituak (seguru asko C–O eta C–H) eta gune oxidatuak (Ammann *et al.,* 1998). Geroago egindako ikerketek (Arens *et al.,* 2001), gasolio-motor baten irteeran bildutako kedar-partikulekin egindakoek, konfirmatzen dute HONO(g)-aren formazioa, eta Langmuir-Hinsherwood motako erreakzio-mekanismo bat proposatu dute, zeinak emaitzak azaltzen baititu, eta 4,7 mg-tan estimatzen dute formatutako HONO-aren masa erretako gasolio kg-ko. Hala ere, Zeelanda Berrian egindako landa-neurketek erakutsi dutenez, HONO-aren kontzentrazioak zuzenki korrelazionatuta daude $NO_2$-aren neurketekin eta partikulen neurketekin (Reisinger, 2000). 6. kapituluan, erreakzio heterogeneo horri ekingo zaio eta iruzkinduko dira, halaber, $NO_2$-aren eta nitrogenoaren beste konposatu ez-organiko batzuen itsas gatzaren gaineko erreakzio heterogeneo batzuk:

$$2\,NO_2(g) + Cl^-(p) \rightarrow NO_3^-(p) + ClNO(g) \qquad (4.29)$$

4.25. taulan laburbiltzen da $NO_2$-aren eliminazio-prozesuen garrantzi erlatiboa. Zinetikoki, prozesu garrantzitsuenak $NO_2$-aren galera iraunkorrera daramatenak dira (eta ez haren biltegi tenporaletara daramatenak, hala nola $HO_2NO_2$ eta $RO_2NO_2$), hau da, fotolisia, OH-arekin duen erreakzio diurnoa eta $O_3$-arekin eta $NO_3$-arekin dituen erreakzio nokturnoak.

**4.25. taula. $NO_2$-aren erreakzio atmosferikoen abiadura-konstanteak, 298 K-ean, eta espero daitezkeen batez besteko bizitza-denborak, atmosferaren kontaminazioa moderatu eta bortitz artekoa denean[a].**

| X erreaktiboa | $k$, $cm^3$ $molekula^{-1}$ $s^{-1}$ | [X] [b] | $\tau_{NO_2}$ | Iruzkinak |
|---|---|---|---|---|
| Fotolisia | $j_{32}=8\times10^{3}$ [c, d] | – | $\geq$ 2 min | Latitudeak, urtaroak, eguzki-angeluak... baldintzatzen dute |
| OH | $k_{36}=4{,}1\times10^{-11}$ | $1\times10^{6}$ | 7 h | Troposferako $HNO_3$-aren iturri nagusia |
| $O_3$ | $k_{37}=3{,}5\times10^{-17}$ | $2{,}5\times10^{12}$ | 2,9 h | $NO_x$-en erreakzio garrantzitsua, gauez |
| $NO_3$ | $k_{38}=1{,}9\times10^{-12}$ | $2{,}5\times10^{8}$ | 29 min | $\tau$ hau minimoa da, zeren oreka lortzen baita |
| $HO_2$ | $k_{39}=4{,}7\times10^{-12}$ | $1{,}2\times10^{8}$ | 30 min | Produktua ez da $NO_2$-aren biltegi iraunkorra, zeren erreaktiboak birsortzen baititu |
| $RO_2$ | $k_{40}=9\times10^{-12}$ [e] | $3\times10^{9}$ | 38 s | Produktua ez da $NO_2$-aren biltegi iraunkorra, zeren erreaktiboak birsortzen baititu |
| RO | $k_{(14+15)}=3{,}8\times10^{-11}$ [e] | $1\times10^{4}$ | 31 egun | Erreakzio motelegia, $NO_2$-aren biltegi gisan erabilgarria izateko |

[a] IUPAC, datu gaurk.; [b] Molekula $cm^{-3}$; [c] $s^{-1}$-tan; [d] IUPAC, VI. Gehig.; [e](Atkinson, 1997).

$NO_3$-arekiko, haren formazio-prozesuak §3.7an aztertu ziren, $NO_x$-tik abiatuta, bukaerako erreakzioa hau izanik:

$$NO_2 + O_3 \xrightarrow{k_{37}} NO_3 + O_2 \qquad (3.34)$$

eta etekina % 97 da. Behin $NO_3$-a formatuta, bere lehen gaiekin, NO-arekin edo/eta $NO_2$-arekin erreakziona dezake: (3.37) eta (3.38), hurrenez hurren. Halaber, eta kapituluan zehar ikusi izan denez, konposatu horrek bizkor erreakzionatzen du substantzia organikoekin, hala nola, alkenoekin eta kresolekin. Orobat, bizkor fotolizatzen da, (3.35) eta (3.36) ekuazioek erakusten duten moduan. Horregatik, soilik gauez ager daitezke $NO_3$-aren kopuru hautemangarriak, zeren orduan baitaude presente $O_3$-a eta $NO_2$-a, eta absente hidrokarburoak eta NO-a —azken horiekin bizkor erreakzionatzen baitu—. Inguru urbanoetan, eta haien hurbilean baldin NO-aren iturri nahikoak badaude, gauean erreakzio honek parte hartuko du:

$$NO + O_3 \xrightarrow{k_{31}} NO_2 + O_2 \qquad (3.33)$$

eta (3.34)-an formatutako $NO_3$-a suntsituta geratuko da:

$$NO + NO_3 \xrightarrow{k_{35}} 2\,NO_2 \qquad (4.30)$$

$NO_3$-ak alkanoekin, alkenoekin, aromatikoekin eta aldehidoekin dituen erreakzioen mekanismoak eta erreakzio-abiaduren konstanteak jadanik eztabaidatu ziren bere garaian, eta, oro har, alkenoekin salbu, erreakzioak, $NO_3$-ak eragindako H atomo baten erauzketak ziren, $HNO_3$-aren formazioarekin; hortik $NO_3$ erradikalaren garrantzia jalkitze-azidoetan. Iradoki da, halaber, hidroperoxilo erradikalekin erreakzionatzen duela (44. prozesua, 4.3. koadroa), nahiz eta erreakzio hori ez den ondo aztertu eta haren konstante zinetikoaren balio bibliografikoetan inkongruentziak dauden. $NO_2$-aren eta $NO_3$-arteko oreka-prozesuaz gain —zeinak azken horren biltegi gisan aritu baitezake—, prozesu bimolekular minoritario baten bidez erreakziona dezakete:

$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_{45}} NO + NO_2 + O_2 \qquad (4.31)$$

eta $NO_3$-ak berdin egiten du:

$$NO_3 + NO_3 \xrightarrow{k_{46}} 2\,NO_2 + O_2 \qquad (4.32)$$

$NO_3$-ak hidrolisia pairatzen du, haren harrapaketa eta hark urarekin dituen erreakzioak $N_2O_5$-ak dituen erreakzioetatik banantzea zaila da. Proposatu da haren hidrolisiak OH erradikalak sor ditzakeela:

$$NO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow H^+ + NO_3^- + OH(aq) \qquad (4.33)$$

baina garrantzi gutxikoa OH-aren goizetako iturri probable moduan. Azkenez, $NO_3$-a da nitrogenoaren beste konposatu bat, Cl-a eta Br-a aerosol salinoetatik desplazatzen dituena, (4.29)-ren antzekoa den prozesu batean, baina oraingo honetan Cl-a (edo Br-a) askatuz:

$$NO_3(g) + NaCl(s) \rightarrow Cl(g) + NaNO_3(s) \qquad (4.34)$$

Prozesu heterogeneo hori §6.1ean aztertuko da. 4.26. taulan ematen dira aurreko tauletan sartu ez diren $NO_3$-aren eta $N_2O_5$-aren gas-faseko erreakzioen abiadura-konstanteak.

**4.26. taula. $NO_3$-aren eta $N_2O_5$-aren zenbait erreakzio atmosferikoren abiadura-konstanteak, 298 K-ean [a]**

| Erreakzioa | $k_i$ |
|---|---|
| $NO_3 + h\nu \xrightarrow{j_{42}} NO_2 + O(^3P)$ | 0,19 $s^{-1}$ [b] |
| $NO_3 + h\nu \xrightarrow{j_{43}} NO + O_2$ | 0,016 $s^{-1}$ [b] |
| $NO_3 + HO_2 \xrightarrow{k_{44}}$ | $4,0\times10^{-12}$ [c] ; $3,5\times10^{-12}$ [d] |
| $NO_3 + NO_2 \xrightarrow{k_{45}} NO + NO_2 + O_2$ | $6,6\times10^{-16}$ [d] |
| $NO_3 + NO_3 \xrightarrow{k_{46}} 2\ NO_2 + O_2$ | $2,3\times10^{-16}$ [d] |
| $NO_3 + NO_2 + M \underset{}{\overset{k_{38}}{\rightleftharpoons}} N_2O_5 + M$ | $2,3\times10^{-11}$ [c] ; $2,9\times10^{-11}$ [d] $cm^3$ molekula$^{-1}$ |
| - - - - | - - - - |
| $N_2O_5(g) + H_2O(g) \xrightarrow{k_{48}} 2\ HNO_3(g)$ | $2,5\times10^{-22}$ [c]; $<2\times10^{-21}$ [d] |

[a] $cm^3$ molekula$^{-1}$ $s^{-1}$, besterik esaten ez den artean; [b] IUPAC, VI. Gehig.;
[c] IUPAC, datu gaurk. ; [d] NASA, 17. Ebal.

Behin baino gehiagotan aipatu denez, $NO_2$-ak eta $NO_3$-ak $N_2O_5$-arekin oreka bat formatzen dute ($K_{38}$), baina konstante horren determinatutako balioetan dispertsio handia egonik, 4.26. taulako datuek erakusten duten moduan. Oreka bizkor lortzen da (< 1 min), inguruko tenperaturan eta 1 atm-eko presioan. Balentzia altuko oxido nokturno hauetariko batek ere ez du garrantzirik egunean zehar, zeren eta $N_2O_5$-ak zein haren aitzindaria den $NO_3$-ak, biek, egunsentian fotolisia pairatzen dute:

$$N_2O_5 + h\nu(200 < \lambda < 410nm) \xrightarrow{j_{47}} \begin{cases} NO_3 + NO_2^* \\ NO_3 + NO + O \end{cases} \qquad (4.35)$$

Hala ere, haren existentzia trantsitorioan ur-lurrunarekin erreakzionatzen du, erreakzio horren abiaduraren gainean eztabaida egonik, zeren eta, nahiz eta hasiera batean pentsatu motelegia zela prozesu heterogeneo(ar)ekiko:

$$N_2O_5 + H_2O + \text{gainazala} \rightarrow 2\ HNO_3 \qquad (4.36)$$

gaur egun onartzen baita $N_2O_5$-aren galera atmosferikoa, *via* hidrolisi homogeneoz, konpetitiboa izan daitekeela hidrolisi heterogeneoarekin (Brown eta Stutz, 2012); hidrolisi homogeneoa prozesu garrantzitsua da estratosferako kimikan, eta troposferan, azido nitrikoaren iturri nabarmena. Berriro, $N_2O_5$-ak, bere oxido osagaien moduan, halogenoak desplazatzen ditu itsas aerosoletan, prozesu heterogeneoetan:

$$N_2O_5(g) + NaCl(s) \rightarrow ClNO_2(g) + NaNO_3(s) \qquad (4.37)$$

eta $XNO_2$-ak formatzen dira (X = Cl, Br, I), gero fotolisia pairatzen dutenak, atmosferara X atomoak askatuz.

Nitrogenoaren oxidoen troposferako kimikari buruzko berrikuspena bukatzeko, komenigarria da adieraztea ezen atmosferan presente dagoela beste oxido bat, oxido nitrosoa, $N_2O$-a, lurzoruen NO-aren emisioekin lotuta. Haren troposferako erreaktibitatea oso mugatua da, eta aztertu diren zikloetan ez du parte hartzen. Hala ere, haren garrantzia handia da, zeren eta berotegi-efektua du, eta troposferan duen erreaktibitate eskasaren kausaz, estratosferaraino iristen da, non nitrogeno erreaktiboaren iturri nagusia baita. Haren kimikaren ikerketa, beraz, atzeratuta geratzen da estratoferaren kimikaz eta berotegi-efektuaz diharduten kapituluetaraino, hau da, 8. eta 7. kapituluetaraino, hurrenez hurren.

ii) *Nitrogenoaren oxiazidoak*

Nitrogenoaren oxiazido ugarien artean, hiru dira atmosferan presente egoten direnak: azido nitrosoa (HONO), azido nitrikoa ($HNO_3$) eta azido peroxinitrikoa ($HO_2NO_2$). 4.4. koadroan ematen dira haien erreakzio esanguratsuenak. HONO-arekin hasita, esan behar da haren formazio-mekanismoak oraindik ez direla ondo ezagutzen. Alkoxi erradikalak $NO_2$-arekin duen erreakzioaren kanal batean formatzen da:

$$R_1R_2CHO + NO_2 \xrightarrow{k_{15}} R_1COR_2 + HONO \qquad (4.38)$$

4.5. eskeman erakutsi zen moduan, eta 4.9. taulan emandako abiadura-konstanteekin; erreakzio honek eragin txikia du atmosferan, §4.5, v-an aipatu zen moduan. Formazioaren bigarren bidea hidroxilo erradikalen adizioa NO-ari (4.3. koadroaren 34 erreakzioa):

$$NO + OH + M \xrightarrow{k_{34}} HONO + M \qquad (4.39)$$

eta hirugarren bidea, prozesu heterogeneoa da, non $NO_2$-ak erreakzionazen baitu uraren presentzian, (4.26)-ren bidez sinbolizatua eta oraindik eztabaida-iturria. Nahiz eta beste bide posible batzuk aurkeztu izan diren, badirudi ezen (4.39) eta bide heterogeneoak izan ezik —azken horiek oraindik ongi kuantifikatu gabeak—, beste

bide guztiak ez direla garrantzitsuak azido nitrosoaren formazio troposferikoan. Komeni da adieraztea atmosferan presente dagoen HONO-aren parte bat ez datorrela aipatutako erreakzioetatik, baizik eta zuzenean datorrela iturri antropogenikoetatik, hala nola $NO_x$-aren emisio altuak dituzten ibilgailu automobiletatik, hots, parte baten kontaminatzaile primarioa da. Jadanik aipatu den moduan (3.25), azido nitrosoa bizkor fotolizatzen da:

$$HONO + h\nu\,(\lambda < 400\ \text{nm}) \xrightarrow{j_{49}} OH + NO \qquad (3.25)$$

eta fotolisi horrek badu garrantzia OH erradikalen formazioan. Horregatik, HONO-aren kontzentrazioa ez da inoiz altuegia izaten, balio maximoak 10 ppb-koak dira inguru urbano kontaminatuetan, zeren desagertzeko duen beste bide atmosferikoa, hots, OH-ak eragindako oxidazioa,

$$HONO + OH \rightarrow H_2O + NO_2 \qquad (4.40)$$

motela baita fotolisiarekin lehiatzeko. HONO-a desagertzen da ur solidoak, azido sulfurikoaren disoluzioek, eta abarrek harrapatuta. Disoluzioan, $NH_3$-ak neutralizatzen du, eta disolbatutako $O_2$-ak $NO_3^-$-raino oxidatu dezake. Halaber, badirudi ezen, gas-fasean, HCl-arekin motelki erreakziona dezakeela:

$$HONO + HCl \rightarrow H_2O + ClNO \qquad (4.41)$$

Iturri naturalek edo antropogenikoek emitituriko nitrogenoaren espezieen gehiengoak azido nitriko edo nitrato moduan bukatzen du. Haien formazio-mekanismoetan, atmosferan, ohiko oxidatzaile diurnoak sartzen dira, OH erradikalak:

$$NO_2 + OH + M \xrightarrow{k_{36}} HNO_3 + M \qquad (4.42)$$

baina haiek forma daitezke, halaber, gaueko oxidatzaileak, $NO_3$-ak, hasitako oxidazio-prozesuen bidez, bai $N_2O_5$-aren hidrolisiz, bai konposatu organikoen H atomo baten abstrakzioaren bidez. Abiadura-konstanteen balioak 4.2. eta 4.27. tauletan ematen dira. Azido nitriko gaseosoak bizitza-denbora erlatiboki luzea du, zeren haren fotolisia (3.26) mantsoa baita, eta haren erreakzioa OH erradikalekin ere motela baita:

$$HNO_3 + OH \xrightarrow{k_{52}} NO_3 + H_2O \qquad (4.43)$$

**4.27. taula. Nitrogenoaren oxiazidoen zenbait prozesu troposferikoren abiadura-konstanteak, 298 K-ean.**

| Erreakzioa | $k_i$ [a] |
|---|---|
| $HONO + h\nu \xrightarrow{j_{49}} HO + NO$ | $1{,}3\times10^{-3}$ $s^{-1}$ [b] |
| $HONO + OH \xrightarrow{k_{50}} H_2O + NO_2$ | $6{,}5\times10^{-12}$ [c]; $4{,}5\times10^{-12}$ [h] |
| $NO_2 + OH + M \xrightarrow{k_{36}} HNO_3$ | $1{,}2\times10^{-11}$(1 bar) [c]; $6\times10^{-11}(k_\infty)$ [c] |
| $HNO_3 + h\nu\ (\lambda < 350\ nm) \xrightarrow{j_{51}} NO_2 + OH$ | $5{,}4\times10^{-7}$ $s^{-1}$ [d] |
| $HNO_3 + OH \xrightarrow{k_{52}} NO_3 + H_2O$ | $1{,}5\times10^{-13}$ [c]; $1{,}1\times10^{-13}(k_\infty)$ [i] |
| $HNO_3(g) + NH_3(g) \underset{}{\overset{K_{53}}{\rightleftharpoons}} NH_4NO_3(s)$ | $3{,}3\times10^{-12}$ $ppb^{-2}$ [e] |
| $NO_2 + HO_2 + M \underset{}{\overset{K_{39}}{\rightleftharpoons}} HO_2NO_2 + M$ | $1{,}6\times10^{-11}$ $cm^3$ $molekula^{-1}$ [f] |
| $HO_2NO_2 + h\nu \xrightarrow{j_{54}} \text{Produktuak}$ | $8\times10^{-6}$ $s^{-1}$ [g] |
| $HO_2NO_2 + OH \xrightarrow{k_{55}} \text{Produktuak}$ | $3{,}2\times10^{-12}$ [c]; $4{,}6\times10^{-12}$ [h] |

[a] $cm^3 \cdot molekula^{-1} \cdot s^{-1}$, kontrakoa adierazten ez den artean; [b] (Calvert *et al.,* 1994) eguzki-angelua = 40º; [c] IUPAC, datu gaurk.; [d] (Derwent, 1999) ; [e] Disoziazio-konstantearen $T$-rekiko aldakuntzatik kalkulatua: ln $K$=84,6–(24220/$T$)–6,1 ln ($T$/298): hemendik: (Seinfeld eta Pandis, 2006); [f] Abiadura zuzenaren eta inbertsoaren konstanteetatik kalkulatua, datuak [c]-n; [g] N eranskinetik kalkulatua, hemen (Brasseur *et al.,* 1999); [h] NASA, 17. Ebal.; [i] Balio hurbildua, [h]-n agertzen diren $T$-rekiko menpekotasunetatik kalkulatua.

$HNO_3$-aren bilakaera atmosferikoa azido horrek uretan duen disolbagarritasun handiarekin lotuta dago, non guztiz ionizatuta baitago, azido bortitz baten moduan jarduten du eta base atmosferikoekin erreakzionatzen du, hala nola partikula alkalinoekin eta amoniakoarekin. Azido nitrikoaren neutralizazioak, amoniakoarekin eta gas-fasean, amonio nitratozko aerosolak sortzen ditu, oreka-erreakzio batean:

$$HNO_3(g) + NH_3(g) \underset{}{\overset{}{\rightleftharpoons}} NH_4NO_3(s) \qquad (4.44)$$

Erreakzio hori oreka-erreakzio bat da, eta horregatik azidoa berriro atmosferara itzul daiteke nitratoa disoziatzen denean, disoziazio-prozesu hori oso bizkorra izanik bai gas-fasean, bai disoluzio-fasean. Azpimarragarria da ondoko egitatea: atmosferan bai azido nitrikoa bai amoniakoa aldi berean aurki daitezkeela, nahiz eta arraro iritzi azido baten eta base baten aldibereko presentziari.

Berriro, eta nitrogenoaren beste konposatu batzuekin gertatzen zen moduan, azido nitrikoak Cl-a desplazatu egiten du itsas aerosoletan, jadanik iruzkindu diren prozesu heterogeneoetan:

$$HNO_3(g) + NaCl(s) \rightarrow HCl(g) + NaNO_3(s) \qquad (4.45)$$

eta badirudi deskonposiozko erreakzio heterogeneoak ere pairatzen dituela kedarraren gainean, NO-aren eta $NO_2$-aren formazioarekin, nahiz eta ez dirudien prozesu horiek atmosferan garrantzirik dutenik.

Azidoaren gas-faseko erreakzio homogeneoak troposferan geldoak direnez, atmosferatik azido nitrikoaren desagerpena batez ere jalkitze sikuaz gertatzen da, edo/eta jalkitze hezeaz, ur-tantatxo atmosferikoen gainean absorbatuz (lainoen, behe-lainoen edo euriaren tantetan). Bi fenomeno hauek bizkor samarrak dira, 5. kapituluan sakonduko denez, eta horregatik azidoaren egonaldi-denbora global atmosferikoa askoz motzagoa da erreakzio troposferiko hutsetatik espero zitekeena baino. Halaber, azido nitrikoaren disolbagarritasun handiak erakartzen du haren kontzentrazio nabariak hautematea (eta gauza bera azido sulfurikoarekin) euri eta laino azidoetan, eta hori 6. kapituluan sakonduko da.

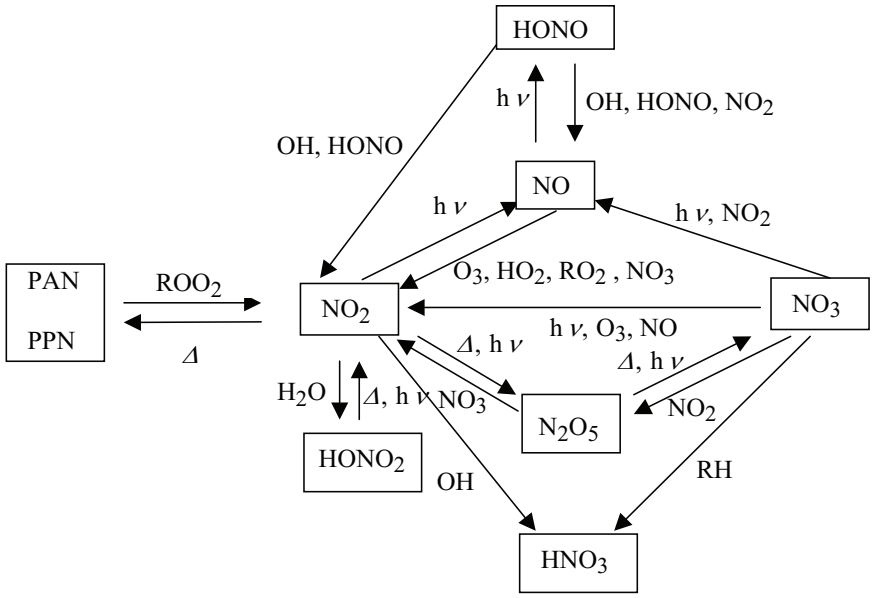
Azido pernitrikoari buruz, formazio-erreakzio ezagun bakarra $NO_2 + HO_2$ erreakzioa da:

$$NO_2 + HO_2 + M \underset{}{\overset{K_{39}}{\rightleftharpoons}} HO_2NO_2 + M \qquad (4.46)$$

eta erreakzio horri azidoaren deskonposizio termiko bizkor batek jarraitzen dio, inguruko tenperaturan, erreaktiboak emanez. Zehazki, azidoaren batez besteko bizitza-denbora, 25 °C-an, 12 s ingurukoa da, nahiz eta tenperatura baxuagoetan haren egonkortasuna handiagoa egiten den. Hain zuzen, 0 °C-an, batez besteko bizitza-denbora 5 min da, eta –30 °C-an, 9 ordu ingurukoa. Egitate hori honetan gauzatzen da: herrialde hotzetan azido pernitrikoa $NO_2$-aren biltegi gisan aritu daitekeela, eta $NO_2$-a askatuz joango da tenperatura gorantz doan heinean. Argia absorbatzen du $\lambda < 330$ nm denean, eta bizitza-denbora, eguzki-erradiazioaren presentzian, egun batekoa da, gutxi gorabehera, eta fotolisia bi bide nagusitik gauza daiteke:

$$HO_2NO_2 + h\nu(\lambda < 330nm) \xrightarrow{j_{54}} \begin{cases} NO_3 + OH \\ NO_2 + HO_2 \end{cases} \qquad (4.47)$$

Bigarren bidearen etekina (% 67) lehen bidearen etekinaren (% 33) bikoitza da (Brasseur *et al.,* 1999). Erreakzionatzen du, halaber, OH erradikalarekin, eta haren aurrean bizitza-denbora 3 egun ingurukoa da, hau da, fotolisiaren ordena berekoa da, erreakzio-bide desberdinekin eta produktu desberdinekin: $H_2O$, $O_2$, $NO_2$, $H_2O_2$ eta $NO_2$. 4.27. taulan laburbiltzen da nitrogenoaren oxoazidoen prozesu atmosferikoen zinetika. Laburpen gisan, 4.25. eskeman —Derwent eta Hertel, 1998 lanetik egokitua— ematen dira nitrogenoaren oxidoek eta oxiazido desberdinek troposferan dituzten interakzio konplexuak. Eskeman, $\Delta$, degradaziora daraman energia termikoa da; $h\nu$, fotolisia eragiten duen eguzkiko erradiazioa; RH, hidrokarburo bat da; eta PPN dira PAN ez diren beste peroxonitratoak.




**4.25. eskema.**

iii) *Amoniakoa*

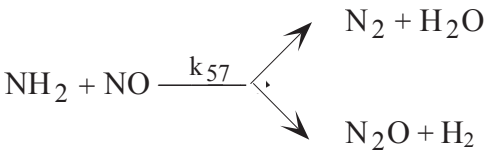
Amoniakoa kontaminatzaile primarioa da, eta haren iturriak eta kontzentrazio atmosferikoa 2.7. paragrafoan aztertu ziren. Atmosferako nitrogenoaren konposatuen artean, hirugarren ugariena da, $N_2$-aren eta $N_2O$-aren ostean. Ez du erradiazio aktinikoa absorbatzen, eta, beraz, ez du fotolisirik pairatzen. OH erradikalekin erreakzionatzen du:

$$NH_3 + OH \xrightarrow{k_{54}} NH_2 + H_2O \qquad (4.48)$$

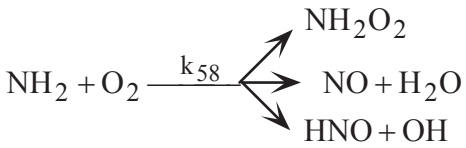
eta batez besteko bizitza-denbora, OH-aren ohiko kontzentrazioetan, 71 egun ingurukoa da. Ez da ongi ezagutzen $NH_2$ erradikalen helmuga. Jakina da $O_3$-arekin, NO-arekin eta $N_2O$-arekin erreakzionatzen duela, baina ez $O_2$-arekin (ez abiadura hautemangarrian):

$$NH_2 + O_3 \xrightarrow{k_{55}} \text{Produktuak} \qquad (4.49)$$

$$NH_2 + NO_2 \xrightarrow{k_{56}} \begin{cases} NH_2O + NO \\ N_2O + H_2O \end{cases} \qquad (4.50)$$




(4.51)




(4.52)

zeren eta 4.28. taulan agertzen diren abiadura-konstanteetatik ondorioztatzen da ezen $NH_2$ erradikalaren batez besteko bizitza-denbora atmosferikoak, atmosfera moderatuki kontaminatuetan eta $NO_2$-arekiko, NO-arekiko eta $O_3$rekiko, 2-3 s ingurukoak diren artean, $O_2$-arekiko denbora 30 s-tik gorakoa dela. Aipagarria da (Cantrell, 1998) ezen, (4.50b)-(4.51) erreakzioek $NO_x$-a suntsitzen duten artean, beste batzuek, (4.49) eta (4.50a), formatu egin dezaketen produktuak ematen dituztela. Hein batean, $NO_x$-en formazio-suntsipen ziklo bat da, $[O_3]/[NO_x]$ erlazioak kontrolatuta: erlazio hori baxua denean, goiko prozesuek $NO_x$-en hustubide dira, eta balio altuetan, iturri.

Europako mendebaldean nagusi diren baldintza atmosferikoetan, $NH_3$-aren parterik handienak sulfurikoaren aerosolekin erreakzionatuko du; abiadurak % 30·ordu$^{-1}$ ingurukoak dira, prozesu itzulgaitzetan; parte txikiago batek $HNO_3$-arekin eta HCl-arekin erreakzionatuko du, oreka itzulgarrietan (Asman eta Larsen, 1996), (4.44)-an $NH_4NO_3$-aerosolen formaziorako argitu zen moduan. Abiadura-konstantea eta oreka-konstantea tenperaturaren eta aerosolaren hezetasun-mailaren funtzio dira. 4.27. taularen barrenean eman zen $NH_4NO_3$ aerosol solidoaren disoziazio-konstantearen dependentzia tenperaturarekiko. Atmosferako kimika egokiro modelatzeko beharrezko diren $H_2SO_4$–$HNO_3$–$NH_3$–$H_2O$ aerosolen fase-propietateak konplexuak dira (Jacob, 2000).

**4.28. taula. $NH_3$-aren eta nitrogenoaren zenbait konposatu organikoren hainbat prozesu troposferikoren abiadura-konstanteak, 298 K-ean**

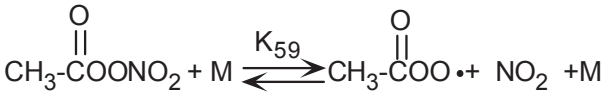
| Erreakzioa | $k$ [a] |
|---|---|
| $NH_3 + OH \xrightarrow{k_{54}} NH_2 + H_2O$ | $1{,}6\times10^{-13}$ [b, c] |
| $NH_2 + O_3 \xrightarrow{k_{55}}$ Produktuak | $1{,}7\times10^{-13}$ [d]; $1{,}9\times10^{-13}$ [c] |
| $NH_2 + NO_2 \xrightarrow{k_{56}} NH_2O + NO; N_2O + H_2O$ | $2{,}0\times10^{-11}$ [d]; $1{,}9\times10^{-11}$ [c] |
| $NH_2 + NO \xrightarrow{k_{57}} N_2 + H_2O; N_2O + OH$ | $1{,}6\times10^{-11}$ [d]; $1{,}8\times10^{-11}$ [c] |
| $NH_2 + O_2 \xrightarrow{k_{58}} NH_2O_2$ ; … | $< 6\times10^{-21}$ [d, c] |
| $CH_3C(O)OONO_2 + M \xrightarrow{k_{59}} C_2H_5C(O)OO + NO_2 + M$ | $3{,}3\times10^{-4}$ [b]; $<4\times10^{-4}$ [c] |
| $RONO_2 + OH \xrightarrow{k_{60}} \bullet RONO_2 + H_2O$ | R= $CH_3$ , $2{,}3\times10^{-14}$ [b] ; $2{,}8\times10^{-14}$ [c]<br>R= $C_2H_5$ , $1{,}8\times10^{-13}$ [b] ; $2{,}0\times10^{-13}$ [c]<br>R= *n*-$C_4H_9$ , $1{,}6\times10^{-12}$ [b] |
| $NH_2NH_2 + OH \xrightarrow{k_{61}} NH_2NH + H_2O$ | $6{,}1\times10^{-11}$ [e]; $3{,}7\times10^{-11}$ [f] |
| $NH_2NH_2 + O_3 \xrightarrow{k_{62}} NH_2NH + OH + O_2$ | $1\times10^{-16}$ [e] |
| $R_1R_2R_3N + OH \xrightarrow{k_{63}} R_1R_2NR_3 + H_2O$ [g] (295K) | $R_1$= $R_2$=H, $R_3$= $CH_3$ ; $1{,}73\times10^{-11}$<br>$R_1$= $R_2$=H, $R_3$= $C_2H_5$; $2{,}37\times10^{-11}$<br>$R_1$=H, $R_2$= $R_3$= $CH_3$; $6{,}49\times10^{-11}$<br>$R_1$= $R_2$= $R_3$= $CH_3$; $3{,}59\times10^{-11}$ |

[a] $cm^3$ $molecula^{-1}$ $s^{-1}$-tan, kontrakoa esaten ez den artean; [b] IUPAC, datu gaurk.; [c] NASA, 17. Ebal.; [d] IUPAC, I. Bol.; [e] (Finlayson-Pitts eta Pitts, 2000) ; [f] (Vaghjiani, 2011); [g] (Carl eta Crowley, 1998).

## *4.13. NITROGENOAREN KONPOSATU ORGANIKOAK*

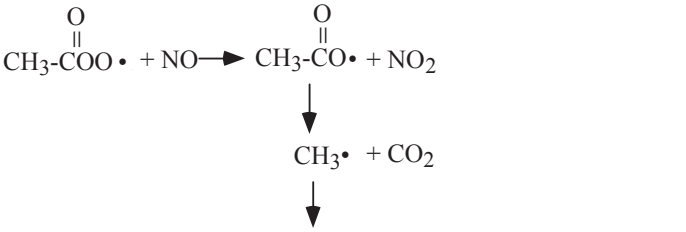
Konposatu hauen artean hauek daude: peroxiazil nitratoak, alkilnitratoak, hidrazinak, aminak eta amina ordezkatuak. Haien erreakzio ezaugarritsuenak 4.4. koadroan ematen dira. Peroxiazil nitratoetatik hasita, haien artean PANa da nabaritzen dena, eta, jadanik esan den moduan, begietan narritadura eragiten du eta fototoxikoa da. Haren aurkikuntzatik era guztietako inguruetan topatu da, bai urbano garbietan eta kontaminatuetan, baita landa-inguruetan ere, eta kontzentrazioak inguru bortizki kontaminatuetan zenbait hamarreko ppm-koa da; landa-inguruetan, ppm gutxi batzuetakoa da; eta inguru urrunetan, hala nola Ozeano Pazifikoan, zenbait hamarreko ppt-koa da. Jakina denez, haren formazioa azetilo erradikalek $O_2$-arekin eta $NO_2$-arekin duten erreakzioetan gertatzen da, 4.22. eskeman erakutsi zen moduan. Bestalde, azetilo erradikalak OH-ak eragindako azetaldehidoaren oxidaziotik datoz —4.22. eskema berean argitu zen moduan— edo $NO_2$-ak eragindako oxidaziotik.

4.22. eskeman erakutsi zen moduan, PAN-en formazio-prozesua itzulgarria da, eta termikoki ezegonkorra da, jatorrizko erreaktiboetan deskonposatuz, peroxialkilnitrato erradikalekin gertatzen den antzera ($K_{38}$ eta $K_{39}$):




(4.53)

eta nitrogeno oxidoen biltegi gisan jardun dezake. Goiko oreka hori *T*-ren menpe dago bortizki, eta horrela, PANaren bizitza-denbora, 25 °C-an 44 minutu ingurukoa dena, 52 orduraino luzatzen da 0 °C-an, eta –30 °C-an 3 urteraino; horrek inplikatzen du PANa distantzia luzeetara heda daitekeela klima hotzetan. Horrela azaltzen da haren presentzia ohiko formazio-iturrietatik oso urrun. $[NO_2]/[NO]$ erlazioa altua denean, edo/eta tenperatura baxua denean, PANaren deskonposizio-erreakzioa PANaren formaziorantz desplazatuta egongo da. Hala ere, [NO]-a handitzen denean (gogoratu Leighton-en erlazioa) edo tenperatura igotzen denean, PANaren formazio-prozesua (4.43) konpetitiboa izango da azetilperoxi erradikalen degradazioarekin:




**4.26. eskema.**

NO-tik $NO_2$-rainoko oxidazioaren sekuentzien antzekoetan, eta osteko alkilo erradikalen ohiko sekuentzian —ikus 5.5. eskema—. Sekuentzian formaldehidoa eta HONO-a formatzen dira, egunsentian fotolizatzen direnak, *smog* fotokimikoaren formazioa azeleratuz.

PANaren goi-homologoa PPNa da, peroxipropionilnitratoa, hau ere airean sarri detektatu dena, eta haren kontzentrazioak PANarenak baino magnitude-ordena bat txikiagoak dira. Haren formazioa eta propietateak eta PANarenak antzekoak dira, eta batez besteko bizitza, 298 K-ean, 31 min ingurukoa da. Azkenez, interesa duen beste peroxiazilnitrato bat peroxibentzoilnitratoa da, PBzN, zeina, begien narritadurari buruz, PANa baino ehun aldiz bortitzagoa baita. Haren formazioa PANaren formazioaren antzekoa da, baina aitzindariak bentzaldehidoa edo toluenoa dira. Detektatu den beste peroxido bat peroximetakriloilnitratoa da, jatorri biogenikoa duena, zehazki, isoprenoaren emisio bortitzak agertzen diren lekuetan formatzen da.

Alkilnitratoak formatzen dira, jadanik adierazi zen moduan, alkoxi erradikalek NO-arekin erreakzionatzen dutenean, etekina baxua da erradikalak laburrak direnean; eta alkoxi erradikalek $NO_2$-arekin erreakzionatzean, prozesu hau konpetitiboa da $O_2$-arekin gertatzen denarekin. Ondoko prozesua,

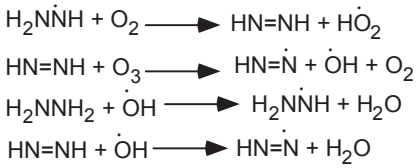
$$RO_2 + NO + M \xrightarrow{k_6} RONO_2 + M \qquad (4.54)$$

alkilnitratoek troposferan duten formazio-iturri nagusia da, eta kate-bukaerako prozesu bat da, zeren eta alkilnitratoak, nahiz eta berez deskonposatzen diren, askoz egonkorragoak baitira peroxiazilnitratoak baino inguruko tenperaturan. Fotolisia ere pairatzen dute, baina haien gurutze-sekzioak erradiazio aktinikoarekin txikiak dira, fotolisi-konstanteak $1–3 \times 10^{-6}$ $s^{-1}$-koak dira 1 eta 4 karbono atomo dituzten alkilnitratoentzat (Brasseur *et al.,* 1999). Alkilnitratoek, atmosferan, OH erradikalekin erreakzionatzen dute, erreakzio-abiadura alkanoen erreakzio-abiaduraren antzekoa da, eta erreakzio horiek fotolisiarekin konpetitiboak dira. Adibidez, $C_4H_9ONO_2$-aren batez besteko bizitza-denborak, OH-arekiko eta erradiazioarekiko, 3 eta 7 egunekoak dira, hurrenez hurren. Tamaina txikiagoko erradikalen kasuan, fotolisia da prozesu nagusia, eta 4 karbono atomo baino gehiagokoentzat hidroxilo erradikalekin duen erreakzioa da nagusi. Amaitzeko, eta laburpen gisa, (4.54) prozesua kate-bukaera da, eta hustubide bezala baliagarria da bai erradikal organikoentzat bai $NO_x$-arentzat.

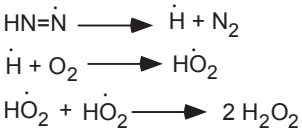
Hidrazinen familia oso zabala da, guztira 76 konposatu. Naturan, 23 hidrazina topatu dira: onddoetan, tabakoan, ereinotzean, antibiotikoetan, eta abarretan. Erabili ere, jatorri sintetikoa duten 61 erabiltzen dira: sendagaietan, nekazaritzarako eta industriarako produktuetan, eta erregai gisan kohete espazialetan eta erabilera militarretan. Eragin kartzinogenoa ikertzeko aztertu diren 98 hidrazina eta kide-konposatuetatik 84 baziren, soilik 14 inaktiboak ziren (Toth, 2000). Ez dute fotolisi nabaririk pairatzen baina erreakzionatzen dute OH erradikalekin, eta bizitza-denbora, 5 ordu inguruko ordenakoa da seriearen lehen kideentzat: $N_2H_4$ (hidrazina); $CH_3NHNH_2$ (metilhidrazina); eta $(CH_3)_2NNH_2$ (1,1-dimetilhidrazina). Erreakzioa erlatiboki bizkorra da ere $O_3$-arekin, eta erreakzio-abiadura asko handitzen da hidrazinaren konplexitatea handitzen den heinean. Horrela, hidrazinaren bizitza-denbora $O_3$-aren kontzentazioa 0,1 ppm denean, ordu baten ordenakoa da, eta 7 minuturaino gutxitzen da $(CH_3)_2NNH_2$-aren kasurako. Nahiz eta OH-ak eta $O_3$-ak eragindako hidrazinen oxidazio-mekanismo zenbait proposatu, ez dira detektatu aurresandako produktu guztiak edo etekinak ez dira egokiak izan. Badirudi, bi kasuotan, kate-erreakzioaren lehen urratsa hidrogeno atomo baten erauzketa dela. Daukaten interesagatik, eta kate-erreakzio baten adibide tipiko gisan, (4.27) eskeman ematen da $O_3$-ak eragindako hidrazinaren oxidaziorako proposatu den mekanismo probableenetariko bat, produktu nagusi moduan ur oxigenatuaren formazioarekin (Tuazon *et al.,* 1981), eta laborategian OH erradikalen iturri ez-fotolitiko moduan erabili izan dena. Hidrazinek erreakzionatzen dute, halaber, $NO_2$-arekin eta azido nitrikoarekin, eta erreakzio-abiadurak nahiko bizkorrak dira (Finlayson-Pitts eta Pitts, 2000).

**Hastapena:**

**Propagazioa:**

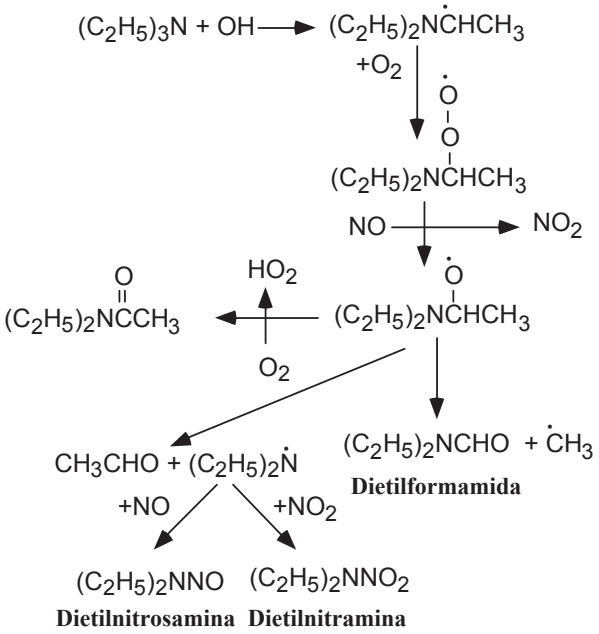


**Produktuen formazioa:**



**4.27. eskema.**

Nahiz eta aminak atmosferara emititu egiten diren hainbat aktibitate industrialetan, etxaldeetako aska-ganbeletan, zaramen errausketan, hondar-uren tratamenduan, eta abarretan, datu gutxi daude haien atmosferako kontzentrazioen gainean. Aminak dira usteltzen dauden arrainen ohiko usainaren erantzuleak. Argia absorbatzen dute 250 nm azpiko uhin-luzeretan, eta horregatik ez dute fotolisirik pairatzen troposferan. Hala ere, erreakzionatu egiten dute, eta nahiko bizkor, OH erradikalekin (erreakzio-abiaduren konstanteak 4.28. taulan eman dira), bizitza-denborak ordukoak dira. Oxidazioaren mekanismo tipikoa OH-ak hasitako oxidazioen ohiko mekanismoa da, 4.28. eskeman trietilaminarentzat, eredu hartuta, laburbiltzen den moduan. Kasu horretan erreakzioaren produktu nagusiak azetaldehidoa, dietilformamida, dietilnitrosamina eta dietilnitramina dira. Erreakzioa hasten da H-atomo baten erauzketarekin, bai C–H loturetakoa zein N–H loturetakoa. Atkinson eta lankideek orain dela 30 urte baino gehiago adierazi zutenez (Atkinson *et al.,* 1977, 1978), C–H lotura ahulagoa da N–H lotura baino, 30 kJ $mol^{-1}$ inguru, eta horregatik erauzketa C–H loturetan gertatzen da batik bat. C–H lotura kopuruan gehiketa bat egonik, abiadura-konstantean hazkundea nabarituko da. Garrantzitsua da ohartaraztea nitrosaminak eta nitramina batzuk —goiko dietil horren kasuaren moduan— kantzerigenoak direla. Erreakzionatzen dute, halaber, ozonoarekin baina ez dago argi ez zeintzuk diren formatzen diren produktuak ez eta zeintzuk diren erreakzioaren mekanismoak. Hau da, aminek inguruan erreaktibitate fotokimiko handia dute ondoko zentzuan: NO-tik $NO_2$-rainoko konbertsio bizkorra, $O_3$-aren eta PANaren formazioa, eta abar, produktu organiko lurrunkor toxikoak sor daitezkeelarik. Hala ere, aminen kontzentrazioak atmosferan oso txikiak direla uste denez, aktibitate fotokimikoari eskualde urbanoetan egiten dioten ekarpen globala arbuiagarria da, nahiz eta inguru urbanoetan eta zona industrialetan identifikatu egin diren dietilnitrosamina eta dietil- eta dimetilformamida, segur aski emisio primarioetatik etorritakoak.




**4.28. eskema.**

Ordezkatutako aminei buruz, ikusi izan da nola N-nitrosaminak aminen oxidazioz sor daitezkeen, nahiz eta haien zenbait iturri primario egon, hala nola narrufabrikak, koheteen erregaiak, aminen eta pneumatikoen fabrikak, eta abar. Gainera, demostratu egin da bai tabakoaren keak bai eta urdai ketua frijitzean askatzen den keak ere nitrosaminak daramatzatela. Nitrosaminek argia absorbatzen dute eskualde aktinikoan, eta atmosferan abiadura nabarietan fotolizatzen dira, batez besteko bizitza-denborak minutu gutxi batzuetako ordenakoak izanik, baina hori ez da nitraminen kasua. Nitrosaminak eta nitraminak, bitzuok, OH erradikalekin eta $O_3$-arekin erreakzionatzen dute, eta erreakzio-abiadurak $10^{-12}$ $cm^3$ $molekula^{-1}s^{-1}$ ingurukoak dira, eta horrek suposatzen du batez besteko bizitza-denbora, ozonoarekiko, segundo baten ordenakoa dela. Nahiz eta erreakzio-mekanismoak ez izan ongi ezagunak, uste da, OH erradikalaren kasuan, hastapeneko urratsa C–H loturatik hidrogenoaren erauzketa dela, dagokion alkilo erradikalaren formazioarekin, eta horrek jarraituko dio $O_2$-arekin, NO-arekin eta abarrekin ohiko erreakzioen segidari.

Amaitzeko, adierazi nola orain dela urte batzuk arreta berezia lortu zuen Ingurumeneko Kimikan amina ordezkatu batek, dietilhidroxilamina, $(C_2H_5)_2NOH$, (DEHA), *smog* fotokimikoa kontrolatzeko edo gutxitzeko aditibo gisan proposatua izan zenean, zeren erradikalen harrapatzaile gisan jarduten baitu, hots, kate-erreakzio oxidatiboen terminatorea baita. Demostratu egin zen, hala ere, inguruko kontaminazio fotokimikoaren inhibitzaile moduan erabiltzea ez zela estrategia egokia, zeren, beste gauza batzuen artean, erabilgarri izateko beharrezko kontzentrazioak (> 2 ppm) askoz

ere kontzentrazio altuagoak dira haren usain ez-atseginaren atalase-kontzentrazioak baino (0,5 ppm), eta, halaber, ikuspuntu praktiko batetik, horrelako hain kontzentrazio altuen adizioa bideraezina izango litzatekeelako.

***4.2. adibidea***

*3.1. irudian eman zen HSMen (hidrokarburoak salbu metano) eta $NO_x$-en aldakuntza eguneko orduetan zehar, eta ikusten zen kontaminatzaile sekundarioen formazioa, hala nola $O_3$-a eta beste batzuk, egunean zehar. Portaera horretatik ondoriozta daiteke HSMen oxidazioa fotokimikoki gertatzen dela. Hala ere, alkanoen erreakzioen segida aztertzean (ikus 4.1. koadroa) ez da ikusten inolako prozesurik non $O_3$-a sortzen den. Nola eta noiz ekoizten da kontaminatzaile sekundario hori?*

Printzipioz, NO-tik $NO_2$-rako oxidazioa eragiten duen edozein erreakziok, $O_3$-a kontsumitzen ez den artean, $O_3$-aren produkzio netoa egin dezake. Zehazki, peroxi erradikalek ($HO_2$) jokatzen dute paper hori:

$$RO_2 + NO \xrightarrow{k_5} RO + NO_2 \qquad (a)$$

eta RO erradikalak gero erreakzionatzen du karbonilo konposatu bat (aldehidoa zein zetona, R'CHO) eratuz:

$$RO + O_2 \xrightarrow{k_9} R'CHO + HO_2 \qquad (b)$$

Horrela eratu den hidroperoxi erradikalak beste NO molekula bat oxidatzen du:

$$HO_2 + NO \xrightarrow{k_{33}} OH + NO_2 \qquad (c)$$

eta OH-ak, bere aldetik, beste $RO_2$ erradikal bat genera dezake, hidrokarburoaren molekula bat oxidatuz:

$$RH + OH \xrightarrow{k_1} R + H_2O \qquad (d)$$

$$R + O_2 + M \xrightarrow{k_4} RO_2 + M \qquad (e)$$

eta horrela (a) urratsera itzul daiteke, hau da, kate-erreakzio bat gertatzen da, non $NO_2$-a sortzen den NO-a gastatuz, eta horrek azaltzen du zergatik, 3.1. irudian, NO-aren kontzentrazioa baxuagoa den $NO_2$-rena baino ordu diurnoetan, nahiz eta, §2.6an jadanik aipatu den moduan, $NO_x$-en emisioetan [NO] ≈ 10 [$NO_2$]. Bada, argiaren presentzian, eta §3.6an, 3.12. irudian eta 3.5. eta 3.6. tauletan erakutsi zen moduan, $NO_2$-a fotolizatu egiten da:

$$NO_2 + h\nu \quad (\lambda < 420\ \text{nm}) \xrightarrow{j_{32}} NO + O \qquad \text{(f)}$$

Prozesu hori garrantzitsua da, zeren bidea ematen baitio ozonoaren formazioaren iturri antropogeniko bakarrari:

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad \text{(g)}$$

Ondorio global moduan, esan daiteke RH hidrokarburoaren molekula baten oxidazio netoa ondoko prozesuen batura izango dela: (d) + (e) + (a) + (b) + (c) + 2(f) + 2(g),

$$RH + 4\,O_2 + 2\,h\nu \rightarrow R'CHO + 2\,O_3 + H_2O \qquad \text{(h)}$$

eta argi geratzen da kontaminatzaile sekundarioen, hots, ozonoaren eta karbonilodun konposatuen, formazioa.

Adibide honek argitzen du gaur eguneko kontaminazio-arazoetariko bat, hau da, ozonoak eragindako kontaminazioa. Jakina denez, gizateriak mehatxu handia du aurrean: estratosferako ozono-geruzaren gutxitzea, hain zuzen. Baina, bestalde, troposferako ozonoaren presentzia ere pairatzen du. Horrela, itaun bat egin daiteke: zertan geratzen gara, ozonoa kaltegarria da ala mesedegarria da? Erantzuna bikoitza da: haren presentzia estratosferan mesedegarria da, non UV erradiazioa absorbatzen baitu, eta horregatik ez balitz, lurraren gainazalera iritsiko litzateke eta materia biziaren gainean eragin kaltegarria izango luke. Aldiz, haren presentzia troposferan, lurzoruaren mailan, kaltegarria da, zeren materia bizia erasotzen baitu.

## *4.14. OZONOA TROPOSFERAN. OZONOAREN ERATZE FOTOKIMIKOAREN POTENTZIALAK*

Ozonoa, troposferako aztarna-gasen artean, garrantzitsuenetako bat da. Baieztapena egiteko hainbat arrazoi daude (Ehhalt, 1999):

- Berotegi-efektuko gas bat da, 7. kapituluan ikusiko denez.
- Oxidatzaile izateaz gain, troposferako oxidatzaile nagusien aitzindaria da, OH eta $NO_3$ (ikus (3.21)-(3.23) eta 3.1. adibidea, lehen kasurako eta (3.34) bigarrenerako).
- Toxikoa da bizi-organismoentzat eta kaltegarria material organikoarentzat.

Troposferako ozonoaren iturri nagusiak bi dira: estratosferako ozonoaren intrusioa troposferan, $\approx 600 \pm 250$ Tg/urte-tan ebaluatzen dena (OME, 1999); eta bigarrena, kontaminatzaile sekundario moduan, formazioa, KOLen degradazio-prozesuetan, 4.1. adibidean era labur batean argitu direnak, eta berehala sakonduko direnak.

i) KOLen degradazio-prozesuak troposferan

Troposferan gertatzen diren degradazio-prozesuak korapilatsuak dira. Kapituluan ikusi da nola KOLen degradazioa, batez ere, oxidazio-prozesuen bidez gertatzen den, egunez OH erradikalek hasita eta gauez $NO_3$ erradikalek hasita, eta nola erlazionatuta dauden nitrogenoaren konposatuen kimikarekin. Prozesuen konplexutasuaren adibide moduan, segidan aipatuko dira hidrokarburo sinpleenaren, $CH_4$, erreakzioen sekuentzia probableak; hidrokarburo hori erreaktibitate gutxikoa izanik, era guztietako atmosferatan omnipresentea da. Nahiz eta erakutsiko diren erreakzioetariko asko jadanik azalduta dauden, aurreko ekuazioei deitu egin behar zaienean enumerazioa ez galtzeko, atal honentzat propioa izango den zenbakitze-sistema bat hasiko da, (101) ekuaziotik hasiko dena.

OH-ak hasiko du metanoaren oxidazioa, metilo erradikal baten formazioarekin, zeinak oxigenoa gehituko baitu eta metil peroxi erradikala formatuko du; horrek, bere aldetik, 4.1. koadroan erakutsi diren erreakzioen segidari jarraituko dio, 4.2. eta 4.6. eskemetan eta 4.2. adibidean laburbilduak izan direnak, karbonilodun konposatu baten formazioraino (adibideko (h) ekuazioa), eta gure kasu honetan hau izango da:

(101) $OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$

(102) $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O_2$

(103) $CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$

(104) $CH_3O + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2$

(105) $HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$

---

(106) $CH_4 + 2\,NO + 2\,O_2 \rightarrow HCHO + H_2O + 2\,NO_2$

Ikusten denez, lehen karbonilo konposatua formatu da, formaldehidoa, HCHO, eta konposatu horrek oxidatzen jarraituko du:

(107) $HCHO + OH \rightarrow HCO + H$
(108) $HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$

eta karbonilo konposatu berri bat eratzen da, CO-a, eta horrek ere oxidatzen jarraituko du, OH-ak hasitako bidean. Baina sekuentziekin jarraitu baino lehen, komeni da ondoko salbuespena egitea. (108)-ren osteko prozesua, $HO_2$-ari dagokionean, (105) prozesua izango litzateke, baldin eta NO-aren kantitate nahikoa badago, eta orduan, beheko ezker aldeko erreakzioekin jarraituko luke. NO-aren kantitatea nahikoa ez bada, prozesuak beheko eskuin aldekoak izango dira:

(109) $HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + HO$
(110) $CO + HO + M \rightarrow H + CO_2 + M$
(111) $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$
(112) $HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + HO$

(109') $HO_2 + O_3 \rightarrow HO + 2\,O_2$
(110') $CO + HO + M \rightarrow H + CO_2 + M$
(111') $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$
(112') $HO_2 + O_3 \rightarrow HO + 2\,O_2$

(113) $HCHO + 2\,O_2 + 2\,NO \rightarrow CO_2 + H_2O + 2\,NO_2$ (113') $HCHO + 2\,O_3 \rightarrow CO_2 + H_2O + 2\,O_2$

Lehen kasuan $O_3$-a formatzen da, $NO_2$-aren formazioaren bidez; bigarren kasuan $O_3$-a kontsumintu egiten da. (109) eta (109') ekuazioak konpetitiboak dira, eta bataren edo bestearen intzidentzia handiagoa edo txikiagoa, bi prozesuen abiadura-konstanteen arteko erlazioak eta erreaktiboen kontzentrazioak emango dute:

$$\frac{d[HO_2]_{109}}{d[HO_2]_{109'}} = \frac{k_{109}[NO]}{k_{109'}[O_3]}$$

(109) ekuazioa, 4.3. koadroko 33 erreakzioa da, eta haren abiadura-konstantea, 4.24. taulan adierazi zen moduan, $k_{109} = 8{,}5 \times 10^{-12}$ da, eta (109') prozesuaren balioa, $k_{109'} = 2{,}0 \times 10^{-15}$ (IUPAC, 1. Bol.) edo $k_{109'} = 1{,}9 \times 10^{-15}$ (NASA, 17. Ebal.). NO-aren «haustura-kontzentrazioa», zeinaren azpitik $O_3$-a suntsitzen baita eta zeinaren gainetik ekoizten baita, ondoko erlazio hau betetzen duenaren moduan defini daiteke (Seinfeld, 1999): $\frac{R_{30}}{R_{11}} \approx 1$, edo, berdina dena:

$$[NO]_{haust} = \frac{k_{109'}}{k_{109}}[O_3] = \frac{2{,}0x10^{-15}}{8{,}5x10^{-12}}[O_3] \approx 2{,}4x10^{-4}[O_3] \qquad (4.55)$$

$O_3$-aren nahaste-erlazioa, troposfera kontinental urruneko gainazalaren hurbilean, 20 ppb-koa da (ikus 4.5. irudia), eta horrek suposatzen du haustura-kontzentrazioa 5 ppt-koa dela, gutxi gorabehera.

Gure sekuentziara itzuliz, gogoratu NO-aren kontzentrazioa baxua denean peroxi erradikalak beren buruarekin konbina daitezkeela (§4.4 v, edo 4.2 eskema), eta (109) edo (109') erreakzioetako $HO_2$-aren kasurako zera agertzen da:

$$HO_2 + HO_2 \xrightarrow{k_{109''}} H_2O_2 + O_2 \qquad (4.56)$$

eta formaldehidoaren oxidaziorako beste bide bat irekitzen da, eta NO-aren beste haustura-kontzentrazio bat, oraingo honetan honela definitzen dena:

$$[NO]_{haust} = \frac{k_{109''}}{k_{109}}[HO_2] = \frac{1{,}6x10^{-12}}{8{,}3x10^{-12}}[HO_2] \approx 0{,}2[HO_2] \qquad (4.57)$$

eta kontuan hartuta $k_{109'} = 1{,}6 \times 10^{-12}$ dela (IUPAC, 1. Bol.) eta erabiltzen den $[HO_2]$-aren hondoko batez besteko balioa, horrek suposatzen du NO-aren haustura kontzentrazioa 1 ppt-ekoa dela, gutxi gorabehera.

(4.54) eta (4.56) erlazioen dedukzioarekin, agerrarazi nahi izan da sekuentzia fotokimikoek har ditzaketen bideak, eta gure kasuan, HONO-aren degradazioak (113)-ra, (113')-ra, eta, baldin kontuan hartzen bada (4.56)-k adierazten duen hirugarren bidea:

(113'') $HCHO + 2\,HO + 2\,HO_2 \rightarrow H_2O + 2\,H_2O_2 + CO_2$

eta bide horrek ez du ozonoaren formaziora eramaten. $CH_4$-aren degradazioa, (106) eta (113)-ko edozeinen batura izango da, eta hiru kasuetako emaitzak hauek izango dira:

(114) $CH_4 + 4\,NO + 4\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 4\,NO_2$
(114') $CH_4 + 2\,NO + 2\,O_3 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 2\,NO_2$
(114'') $CH_4 + 2\,NO + 2\,O_2 + 2\,HO + 2\,HO_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 2\,NO_2 + 2\,H_2O_2$

$NO_2$-aren fotolisia kontuan hartzen bada, eta ondoko $O_3$-aren formazioa, (3.13) eta (3.14) ekuazioak, eta $H_2O_2$-aren fotolisiarena (3.27) [ $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\,HO$ ], $CH_4$-aren oxidazioaren hiru prozesu posibleak era honetan azal daitezke:

(115) $CH_4 + 8\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 4\,O_3$
(115') $CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$
(115'') $CH_4 + 4\,O_2 + 2\,HO_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 2\,O_3 + 2\,HO$

eta formatzen den $O_3$-aren kantitatea aldatu egiten da NO-aren kontzentrazioaren arabera. Aipatu egin behar ezen emandako aukerak ez direla aukera bakarrak, zeren, adibidez, goiko garapen horretan, (109) izan baita adarkatze-puntua, non $HO_2$-aren erreakzioak NO-arekin, $O_3$-arekin eta bere buruarekin hasten diren. Adarkatze hori berori aurreko prozesuan, (105)-ean, gerta zitekeen, eta horrek (115) beste bukaera-

ekuazio desberdin batzuetara eraman zezakeen. Halaber, HCHO-aren degradazioan suposatu egin da HO-arekin gertatzen den erreakzioaren bidez doala, baina (3.28)-an erakutsi zenez, HCHO-ak fotolisia ere pairatzen du: $HCHO + h\nu \rightarrow H + HCO$, eta (107)-an beste adarkatze berri bat ager daiteke kontuan hartzen badira HCHO-aren bi erreakzio-prozesu posibleak: fotolisia eta HO-arekin duena. Posibilitateak agortu gabe, eta (4.56)-an $HO_2$ erradikalentzat bide berri bat —bere buruarekin erreakzionatuz— ireki den moduan, peroxi erradikalen arteko konbinazioa beste era honetara ere gerta zitekeen, (102)-an formatutako metilperoxiaren eta $HO_2$-aren artean:

$$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3O_2H + O_2$$

ii) Ozonoaren balantzea troposferan

Aurreko garapenaren bidez soilik erakutsi nahi izan da troposferan gertatzen diren degradazio oxidatiboen konplexutasuna, ozonoaren formazioarekin, baina haren kantitateak degradadazioa gertatzen deneko inguruen ezaugarrien menpe daude, batzuetan balantzeak positiboak dira, eta beste batzuetan, negatiboak. Testuinguru horretan, ozonoaren formazioaren abiadura global netoa, troposferan, $B_{O3}$, batura baten moduan adierazi ahal izango da: ozonoa formatzen deneko prozesuen abiadura, $F_{O3}$ , eta suntsitzen deneko prozesuen abidadura, $D_{O3}$:

$$B_{O3} = F_{O3} - D_{O3} \qquad (4.58)$$

$O_3$-aren formazioa $NO_2$-aren fotolisitik dator, eta $NO_2$-a, bere aldetik, NO-aren oxidazio-prozesuetatik, prozesuok peroxi erradikalek eragiten dituzte, bai hidroperoxilo erradikalak, bai alkilperoxi erradikalak, (105) eta (103) ekuazioek metil peroxiloaren kasurako erakutsi duten moduan. Formazio-abiadura, beraz, era honetan azalduko da:

$$F_{O_3} = \frac{d[O_3]}{dt} = k_{105}[HO_2][NO] + \sum k_i[R_iO_2][NO] = \left(k_{105}[HO_2] + k_5\sum[R_iO_2]\right)[NO]$$

non $k_i$, $RiO_2$ + NO prozesuen abidadura-konstanteak diren. 4.4. taulan behatu zen moduan, erreakzio-abidadurak alkilperoxi erradikal desberdinekin gutxi aldatzen dira, gomendatutako batez besteko balioa $k_i = k_5 = 9 \times 10^{-12}$ cm$^3$·molekula$^{-1}$·s$^{-1}$ izanik (Atkinson eta Arey, 2003).

$O_3$-aren suntsipen-prozesuen artean, (109') eta $OH \leftrightarrow HO_2$ interkonbertsioa daude:

(116) $OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$

eta kontuan hartu behar da ezen $O_3$-aren fotolisian agertzen diren oxigeno atomo esztitatu guztiak ez direla berriro ozono bilakatzen, zeren eta (3.21)-ean erakutsi zen moduan,

$$O_3 + h\nu(< 320\,\text{nm}) \xrightarrow{j_{O_3}} O_2(S_1) + O(^1D) \qquad (3.21)$$

oxigeno atomiko eszitatua formatzen baita, inguruko molekulekin, M = $O_2$, $N_2$, talka eginez desaktibatu egin daitekeena:

$$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M \qquad (4.59)$$

Funtsezko egoeran dagoen oxigeno atomikoa da ozonoa birsortzen duena oxigeno molekularrarekin talka egiten duenean:

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

Bada, (4.59)-an adierazitako talkak egoera gaseosoan dauden ur-molekulekin ere gerta daitezke:

$$(117) \qquad O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\,HO \qquad (3.23)$$

baina kasu honetan atomo eszitatuaren energia hidroxilo erradikalen formazioan erabiltzen da, atmosferatik ozonoa eliminatzen dutenak, abiaduraren konstante efektiboa $j_{O_3}\Phi_{117}$ izanik. Horrekin, troposferako ozonoaren desagertze-abiadura totala honela adieraziko da:

$$D_{O_3} = k_{109'}[HO_2][O_3] + k_{116}[OH][O_3] + j_{O_3}\Phi_{117}[O_3]$$

eta balantze globala:

$$B_{O_3} = \left(k_{105}[HO_2] + k_5\sum[R_iO_2]\right)[NO] - \left(k_{109'}[HO_2] + k_{116}[OH] + j_{O_3}\Phi_{117}\right)[O_3] \qquad (4.60)$$

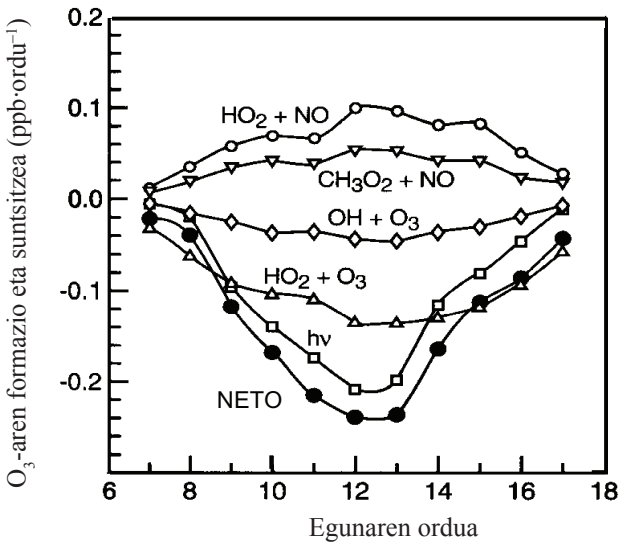
(4.60) ekuazioaren baliotasuna egiaztatzeko, Ipar Pazifikoan egindako landa-neurketek zera erakutsi zuten (Davis *et al.,* 1996):

a) 6 km-ko altueratik behera, $B_{O_3} < 0$, balio negatiboenak 3 eta 4 km artean gertatuz, airearen hezetasun erlatibo altuaren kausaz eta $j_{O_3}\Phi_{117}$ faktoreak hartzen dituen balio handien kausaz.

b) 7 km-ko altueratik gora, $B_{O_3} > 0$ da, eta balioak latitudearen araberakoak dira.

c) NO-aren batez besteko kontzentrazio kritikoa, non $B_{O_3}$ -aren zeinuaren aldaketa gertatuko den, 11 ppt-koa da.

Goiko toki urrunetako emaitza horiek, NO-aren kontzentrazio txikiekin, era grafiko batean 4.4. irudian konfirmatzen dira. Bertan behatzen da nola aldatzen diren ozonoaren formazio ↔ suntsipen bost prozesuen [(4.60)] abiadurak egunaren orduarekin.

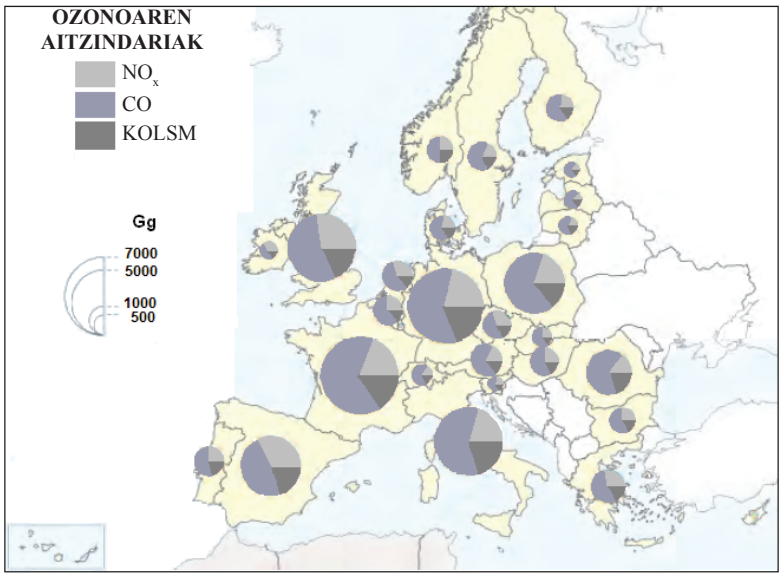



**4.4. irudia. $O_3$-aren formazio ↔ suntsipen prozesuak, urruneko giroetan (Cantrell *et al.,* 1996), egokitua.**

Troposferako ozonoaren bi iturri nagusiek, hau da, estratosferatiko fluxuak eta formazio fotokimikoak, egiten duten kontribuzioa 600 eta 4.000 Tg·urte$^{-1}$-ean, hurrenez hurren, ebaluatzen dira (Ehhalt, 2001), hainbat ikertzaile taldek, garraio globalaren ereduetan oinarrituta, egindako zenbakizko kalkuluekin ados (OMM, 1999); kalkulu horiek ozonoaren produkzioa 4.000 ± 600 Tg·urte$^{-1}$-ean estimatzen dute, eta haren suntsipena, 3.800 ± 400 Tg·urte$^{-1}$-ean; horrek suposatzen du 200 ± 300 Tg·urte$^{-1}$-eko produkzio netoa, eta horrek, estratosferatiko ozonoaren garraioarekin batera, suposatzen du 800 ± 300 Tg·urte$^{-1}$-eko balantze globala; hori da lurraren gainazalera sedimentazioz heltzen den kantitatea.

Ozonoaren kontzentrazioak handituz joan dira industrializazio-prozesua hasi zenetik, 10-15 ppb-ko balioetatik, gaur eguneko 40-50 ppb-ko balioetara, eta hori eskualde urrunenetan ere, eta bortizki kontaminatutako gune urbanoetan 400-500 ppb-raino irits daitezke. 7. ilustrazioan ematen dira ozonoaren, udako eta neguko hiletako batezbestekoei dagozkien troposferako kontzentrazioak, OMI/MLS hondar-neurketetatik lortutakoak (Zuemke *et al.,* 2012).

Beraz, ozonoaren formazioa lotuta dago nitrogenoaren oxidoen eta konposatu organikoen presentziarekin, horiek baitira haren lehengaiak. 2. kapituluan adierazi ziren konposatu bitzuon emisioak, haien iturriak eta emisioak mugatzen dituzen araudiak. Horretan gehiago sakondu gabe, 4.5. irudian ematen dira EB 27ko hainbat nazioren ozonoaren aitzindari diren urteko emisioak (2008), hau da, $NO_x$, KOLSM eta CO-aren emisioak, Gg-tan adierazita (OSCE, egokitua —Organization for Security and Co-operation in Europe—). Ozonoa formatzeko espezie desberdinek duten ahalmena adierazteko, Troposferako Ahalmen Ozono Formatzailea (TAOF) —Tropospheric Ozone-Forming Potential, TOFP— erabiltzen da, tona baliokide/$km^2$-tan adierazita, eta aipatutako kontaminatzaile primario horietako bakoitzarentzat kalkulatzeko, haien emisioak faktore batez biderkatzen dira: KOLSMaren kasua, faktorea 1 da; $NO_x$-aren kasuan, 1,22; CO-aren kasuan, 0,11; eta $CH_4$-aren kasuan, 0,014 (hemen haren emisioak omititu egin dira, ahalmen baxuenekoa delako, eta, berotegi-efektua eragiten duen gas bat denez, §7.5 atalean zehazki tratatuko da).




**4.5. irudia. Ozonoaren aitzindarien urteko emisioak (2008): $NO_x$-a, KOLSMak eta CO-a, EB 27ko nazioetan (OSE, 2010), egokitua.**

iii) Ozonoaren Sortze Fotokimikoaren Ahalmena

Aipatutako erreferentzia-ideia hori oso erabilia da molekula batek ozonoa formatzeko duen joera definitzeko, eta hainbat kontzeptu sartu dira KOLak erreaktibitate horren arabera sailkatzeko. Ipar Amerikan Erreaktibitate Inkremental (Incremental Reactivity, IR) kontzeptua, erabiltzen da (Carter, 1994), honela definitzen dena: ozonoaren kontzentrazioan, ordu batzuetan, gertatzen den aldaketa, KOLen nahaste batean, KOL jakin baten, i, kontzentrazioan, unitate baten aldaketa gertatzen denean:

$$IR_i = \frac{\Delta[O_3]}{\Delta[KOL_i]} \qquad (4.61)$$

eta bi faktoreren biderkadura moduan adieraz daiteke (Atkinson, 2000): erreaktibitate zinetikoa, zeinak adierazten baitu peroxi erradikalen formazioa zein bizkorra den ((101) + (102) prozesuen antzekoak, edozein KOLentzat); eta mekanismoaren erreaktibitatea, zeinak kontuan hartzen baitu peroxi erradikalek NO-arekin duten erreakzio-prozesuan ((103)-ren antzeko ekuazioa) formatutako $NO_2$-aren (eta, beraz, $O_3$-aren) ondoko kimika ((103)-ren ondoko prozesuak). Zer esanik ez dago ezen, (4.60) ekuazioak erakutsi zuen moduan, ozonoaren formazioa $NO_x$/KOL erlazioaren funtzio dela, eta IR-ren balioak $KOL_i$ emititzen duen atmosferaren menpe daudela. IR eskalan, bizkorren erreakzionatzen duten espezieek gehiago kontatzen dute espezie motelek baino, azken horientzat ordu gutxi batzuk ez dira nahikoak ozonoaren produkzioa gertatu ahal izateko (Altenstedt eta Pleijel, 2000).

Europan, $O_3$-aren produkzioa gertatzen da batez ere eskualdeko eskalan, eta erabiltzen den kontzeptua beste hau da: Ozono Fotokimikoa Sortzeko Ahalmena (OFSA —Photochemical Ozone Creation Potential, POCP—), eta horrek adierazten du KOL batek ekoitzitako $O_3$-aren kantitatea, haren emisioaren hurrengo bost egunetan, eta $[O_3]$-aren batezbesteko moduan edo $[O_3]$-ari egiten zaion kontribuzio maximo moduan. OFSAren balioak balio erlatibo moduan ematen dira, erreferentziatzat hartzen den konposatu baten balioekiko, hain zuzen; eskuarki, etilenoa hartzen da, eta hari 100 balioa ematen zaio. Hau da, i konposatu baten OFSA zera da, i-ren masa-unitate batek produzitzen duen $O_3$ kantitatea, gorago aipatutako denbora-tartean, zati etilenoaren masa-unitate batek produzitzen duen ozono kantitatea:

$$OFSA_i \equiv 100 \text{ x } \frac{\text{1 g i-k ekoitzitako ozonoaren gehikuntza}}{\text{1 g etilenok ekoitzitako ozonoaren gehikuntza}} \qquad (4.62)$$

eta hori ere ebaluazioa egiten deneko atmosfera motaren menpe dago. IR kontzeptua (eta hau eskala erlatiboan para daiteke, nahi izanez gero) eta OFSA kontzeptua, beraz, denboran desados daude. OFSA balioak lortzen dira atmosferaren eredu fotokimiko zehatzak erabiliz eta ebaluatu nahi den konposatuaren sarrera-kontzentrazioan eginiko aldaketekin agertzen den ozono kantitatea aztertuz. Metanoaren oxidazio osoan, NO-aren presentzia nahikoan, ikusi izan denez —(101)-(115) sekuentzia—, 4 ozono molekula formatzen dira, hots, bat apurtzen den C–H lotura bakoitzeko. Formaldehidoaren kasuan —(107)-(115) sekuentzia—, oxida daitezkeen bi lotura daude soilik, eta molekula batek bi $O_3$ molekula formatzen ditu. Etanoaren kasuan, 6 C–H eta 1 C–C lotura daude, eta molekulak, oxidatzean, 7 molekula $O_3$ eman ditzake guztira:

$$CH_3 - CH_3 + 14O_2 + ...xNO \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 7O_3 + xNO_x$$

Sor daitezkeen ozono molekulen balio hauek dira Derwent eta kolabaratzaileek OFSA teoriko moduan izendatzen dituztenak (Derwent *et al.,* 1998). Argi dagoenez, balio teorikoak desberdinak dira ereduekin egindako kalkuluekin lortutakoen aldean. Jadanik zerbait aipatu da diferentzia horien jatorriari buruz, zeina, desberdintasun kimikoez gain —hala nola $NO_x$/KOL erlazioak—, ozonoa sortzen deneko denbora-eskala baita (Marston, 1999). Atmosfera errealean, airearen atal bat muga-geruza zehar pasatuko da, ozonoa sortuz eta kontaminatzaileak bilduz egun gutxi batzuetan. OFSAk, beraz, era aproximatu batean honela ebalua daitezke:

$$\mathrm{OFSA_i} = \left(\frac{28}{\mathrm{M_i}}\frac{\mathrm{n_i}}{6}\mathrm{x100}\right)\left(\frac{1-\mathrm{e}^{-k_i[\mathrm{OH}]t}}{1-\mathrm{e}^{-k_{\mathrm{C_2H_4}}[\mathrm{OH}]t}}\right) \qquad (4.63)$$

non $M_i$, i KOLaren masa molekular erlatiboa baita; $n_i$, lotura oxidagarrien kopurua, $k_i$, OH-arekin duen erreakzioaren abiadura-konstantea; erreakzio horrek denbora-eskala markatzen du i-ren oxidazio-erreakzioen sekuentziaren hasieran; 28, 6 eta $k_{c2H4}$, erreferentzia moduan erabilitako etilenoari dagozkion balioak dira, eta *t* denbora, aire-atalak bidaiatzen duen denbora da. Goiko ekuazio horrek adierazten du ezen, hasiera gertatzen denetik aurrera, prozesu kimikoaren enparaua oso bizkor gertatzen dela (Marston, 1999). Lehen faktorea bat dator OFSA teorikoarekin; bigarrena, Carter eta Atkinson-en Erreaktibitate Zinetikoaren kontzeptuaren antzekoa da; eta Mekanismoaren Erreaktibitatearen kontzeptua omititu egin da; horrek (4.63) ekuazioari izaera hurbildua ematen dio. Suposatuz ohikoa den [HO] = $1 \times 10^6$ molekula·$cm^{-3}$, eta denbora 5 egun, eta 4.2. taulako $k_i$-ren balioekin (hidrokarburo alifatikoak); 4.10. taulakoak, (etilenikoak); 4.18. taulakoak (aromatikoak); eta 4.21. (oxigenatuak), lortzen dira 4.29. taulan $OFSA_i$-rentzat estimatutako balioak. Taulan ematen dira, halaber, balio teorikoak eta eredu fotokimikoetan hainbat egilek ebaluatutakoak, zehazki, Derwent-ek, traiektorien eredu fotokimiko batekin, Erdialdeko Europatik Irla Britainiarretara desplazatzen doazen aire-atalentzat ebaluatutakoak (Derwent *et al.,* 1996, eta Derwent *et al.,* 1998). Lehen kasuan, 96 KOLen OFSAk ebaluatu zituzten, eta hurrengo kasuan, 120 KOL, baina azken horietan MCM mekanismo bat erabiliz (Master Chemical Mechanism), zeinak barneratzen baititu 2.400 espezie kimiko eta 7.100 erreakzio baino gehiago. Lortutako emaitzak erkatu egin dira Altenstedt eta Pleijel-ek bi geruzako IVL traiektorien eredu batekin (Suediako Ingurugiroaren Ikerkuntzarako Institutukoa) lortutakoekin, zeinak 80 KOLen garapen kimikoa deskribatzen baitu Suediako baldintzetan ohikoa den muga-geruza bateko traiektoriari jarraitzen dion aire-masa batean. Kasu honetan bi balio sartu dira, abiatzeko gertaleku desberdinei dagozkienak: A gertalekua, $\frac{\mathrm{NO_x}}{\mathrm{KOL}} = \frac{0{,}3\ \mathrm{t\ km^{-2}\ urte^{-1}}}{1\ \mathrm{t\ km^{-2}\ urte^{-1}}}$ eta B gertalekua, $\frac{\mathrm{NO_x}}{\mathrm{KOL}} = \frac{20\ \mathrm{t\ km^{-2}\ urte^{-1}}}{10\ \mathrm{t\ km^{-2}\ urte^{-1}}}$. Bukatzeko, taulan sartzen dira Erreaktibitate Inkremental Maximoaren balioak. Erreaktibitate Inkrementalaren balioak $NO_x$/KOLen nahaste kontaminatzaileetatik eta laino-

ganberetan ebaluatzen dira. Erreaktibitate Inkremental Maximoaren (EIM) balioak dira lortzen direnak halako $NO_x$/KOL erlazioarentzat, non, dagokion KOLen nahastearentzat, erreaktibitate handienaren emaitza lortzen den. Taulan behatzen den moduan, eta Derwent-ek ohartarazi duenez, korrelazioa dago MCM mekanismoen bidez kalkulatutako OFSAen eta traiektoria-eredu fotokimikoekin kalkulatutakoen artean; azken horiek kalkulatu dira aire-masa errealistekin, Europako iparmendebaldean zehar eskualdeko eskalan mugitzen direnak, eta EIMren balioak determinatu dira aire-masa itxien mekanismoen ikerketetan, kontaminazio bortitzaren baldintzetan (Derwent, 1999).

**4.29. taula. Ozonoaren formazioaren sortze-ahalmenak, teorikoak eta garraio-ereduetatik eta eredu kimikoetatik deduzituak eta erkaketa KOL batzuen Erreaktibitate Inkremental Maximoaren balioekin.**

| KOL | OFSA Teorikoa | OFSA (4.63) | OFSA [a] | OFSA [b] | OFSA [c] A gert. | OFSA [c] b gert. | EIM [d] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Metano | 117 | 0,33 | 3 | 0,6 | 0,8(100 d) | 0,5(100 d) | 0,2 |
| Propano | 106 | 41 | 41 | 17,6 | 52 | 39 | 5,8 |
| Ziklohexano | 100 | 98 | 60 | 29,0 | | | |
| 1-buteno | 100 | 102 | 113 | 107,9 | 126 | 115 | 127 |
| Isopreno | 96 | 98 | 118 | 109,2 | 169 | 134 | 145 |
| Azetileno | 90 | 30 | 28 | 8,5 | 53 | 26 | 6,4 |
| 1-butino | 93 | 95 | | | | | |
| Tolueno | 91 | 83 | 77 | 63,7 | 30 | 62 | 35 |
| *o*-xileno | 92 | 94 | 83 | 105,3 | 61 | 89 | 91 |
| 1,3,5-trimetilbentzeno | 93 | 95 | 130 | 138,1 | 64 | 68 | 173 |
| Formaldehido | 31 | 31 | 55 | 51,9 | 18 | 55 | 127 |
| Azetaldehido | 53 | 54 | 65 | 64,1 | 80 | 68 | 77 |
| Metakroleina | 78 | 79 | | | 110 | 104 | |
| Azetona | 64 | 5,2 | 18 | 9,4 | 35 | 53 | 7,3 |
| Etanol | 61 | 47 | 45 | 38,6 | 60 | 44 | 15 |
| Dimetil eter | 60 | 43 | 26 | 17,4 | 48 | 18 | 11 |
| Azido formiko | 10 | 1,8 | 0 | 3,2 | | | |
| Azido azetiko | 31 | 10 | 16 | 9,7 | 15 | 11 | |

[a] (Derwent *et al.,* 1996) ; [b] (Derwent *et al.,* 1998) ; [c] (Altenstedt eta Pleiejl, 2000); [d] (Carter, 1994).

Erabili diren indizeek erakusten duten moduan, metanoa da hidrokarburorik gutxienik erreaktiboena; trimetilbentzenoa, erreaktibitate maximokoa, eta alkanoek erreaktibitate baxuagoa dute alkenoekin edo aromatikoekin erkatuz gero. Bukatzeko, adierazi Labouze eta kolabaratzaileek ebaluatu dituztela denboran zehar promediatutako OFSAk, eta bezeriki Europako baldintzei aplikagarriak zaizkienak, baldintza espezifiko meteorologiko eta emisioko independenteak (Labouze *et al.,* 2004), eta Derwent eta kolaboratzaileek ebaluatzen dute, halaber, KOLen 248 iturriek

ozonoaren formazioan dituzten kontribuzio desberdinak, horretarako konbinatuz, alde batetik, KOLen inbentario baten aplikazioa eta mekanismo kimiko esplizitu bat (MCMv3.1), eta bestetik OFSAren balioak; azken horiek aldatzen dira zeroaren hurbiltasunetik (prozesu askorentzat, non sartzen baita, adibidez, disolbatzaile halokarbonatuen erabilera) 70 baino altuagoak diren balioetara (hala nola dieselaren erreketak eta disolbatzaile batzuk izan daitezkeenak [Derwent el al., 2007]).

Orain arte garatutakoan, honetan sakondu da: ozonoak eragindako kontaminazioaren jatorria KOLen oxidazioz gertatzen dela $NO_x$-aren presentzian. Hala ere, badirudi hiri-atmosferetako beste kontaminatzaile baten presentziak, hala nola Cl-ak, ozonoaren formazioa areagotu egiten duela (Apel *et al.,* 2003).

iv) Ozonoaren efektuak

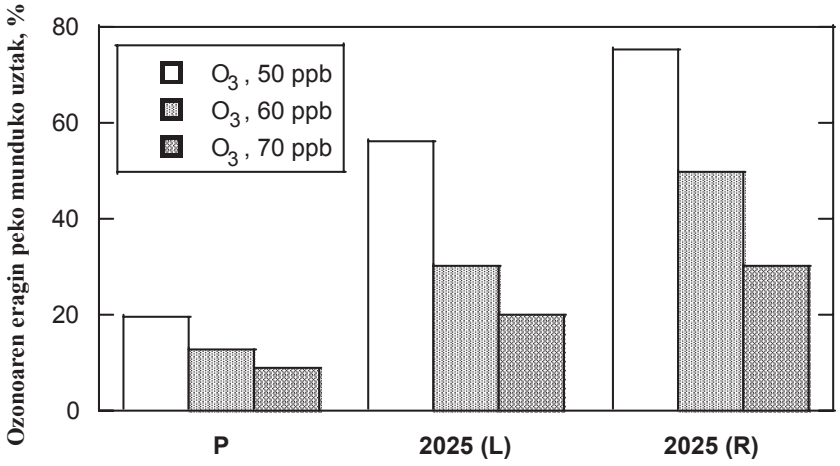
Kontaminatzaile bakoitzak izaki bizidunen gainean eta objektuen gainean dituen efektuez aritzea liburu honen helburutik kanpo dagoen arren, hemen salbuespen txiki bat egingo da, zeren eta $O_3$-aren efektuak landareen gainean izan ziren, hein batean behitzat, atmosferako kimikaren atal garrantzitsu bat ireki zutenak, hots, aztertzen aritu garen prozesu fotokimikoen atala. Ozonoaren efektuak giza osasunaren gainean eta efektu fitotoxikoak ondo samar aztertu dira. Lehen aspektuaren gainean, esan behar da kontaminatzaile garrantzitsua dela, osasunaren gainean eragiten duena eta inpaktu argiak dituena morbilitate-maila guztietan (Ayres, 1998). Soilik azalpen labur batzuk efektu fitotoxikoen gainean, horiek izan baitziren, azaldu denez, Kontaminazio Fotokimikoaren gaineko ikerkuntzari bidea eman ziotenak. Ozonoak eragindako kontaminazioa milaka kilometrotara heda daiteke (aurreko atalean iruzkindu diren traiektoria-ereduekin egindako ikerketen adibide bat izan da), eta, beraz, hiri- zein landa-eskualdeak biltzen ditu. Nekazaritza-eskualdeetan hazkuntza-sasoian gertatzen diren jazoera errepikatuek esposizio mota kroniko bat ekartzen dute, uzten etekinak gutxitu egiten dituztenak. $O_3$-aren dosiaren eta uztaren etekinaren arteko erlazioa konplexua da, eta zenbait paramentroren pean dago, hala nola espezie eta garapen-egoera, ingurugiroko baldintza eta $O_3$-aren esposizio mota eta iraupenaren pean. Eskuarki, atalase-maila batera heltzen denean, uzten murrizketa % 5-10 artean dago, eta murrizketak areagotu egiten dira zenbat eta kontzentrazioa atalase-kontzentraziotik gehiago aldendu. Urtaro batean metatutako esposizioentzat, atalase-balioak 50 ppb-tan hasten dira uzta sentikorrentzat —hala nola negu-gari mota batzuentzat—, eta 70 ppb-ra heltzen dira hain sentikorrak ez diren uztentzat —hala nola arroza— (Chameides *et al.,* 1995). Edo, Semenov eta kolabaratzaileek kalkulatu dutenaren arabera, Europako ozono-mailen gorakadak, hondo-mailen gainetikoa, zera eragin du, hosto erorkorreko basoen urteko biomasa-etekina gutxitzea % 18, eta garau-uztetan % 19. Europako Errusian, balio horiek % 11 batean eta % 12 batean estimatu dira, hurrenez hurren (Semenov *et al.,* 1997). Oraintsuago Avnery eta kolabaratzaileek (2011a) ebaluatu dituzte, maila global batean, ozonoaren kontzentrazio altuetara paratzeak dakartzan kalteak, eta hori egin dute hiru giltza-

laborerekin: soja, arto eta gariarekin, eta murrizketak ikusi dituzte 2000ko uztetan: % 8,5-14; % 2,2-5,5; eta % 3,9-15, hurrenez hurren; eta murrizketa horiek 79-121 milioi tona bihurtzen dira, 11.000-18.000 milioi USA$_{2000}$. Azkenez, AEBko Osasun, Hezkuntza eta Ongizate Sailak egindako adierazteak (4.30. taula) argiak dira ozonoak landare batzuen gainean dituen efektuez.

**4.30. taula. Ozonoaren eraginak landare batzuen gainean.**

| Landarea | Ozono-maila (ppb) | Esposizio-denbora | Efektuak |
|---|---|---|---|
| Errefaua | 50 | 20 egun (8 h/egun) | % 50eko murrizketa etekinean |
| Krabelina | 70 | 60 egun | % 50eko murrizketa lorearen garapenean |
| Tabakoa | 100 | 5,5 ordu | % 50eko murrizketa polenaren ernetzean eta polen-hodiaren hazkundean |

Arazo honen garrantzia, hau da, $O_3$-aren atalase-kontzentrazioen eraginpean paratutako uztetan gertatzen den portzentaje batzuen galera, balirudike gaur egun kuantitatiboki hutsala izatea oraindik, zeren eta, 4.6. irudiak erakusten duen moduan, aipatutako atalase-kontzentrazioen pean dauden uzten portzentajea txikia baita. Benetako arazoa oso kezkagarria izan daiteke etorkizun ez urrun batean, zeren eta 2025ean, estimatzen denez, munduko laboreen % 30 eta % 75 arteko produkzioa hazi egingo baita $O_3$-aren kontzentrazioak 50-70 ppb baino altuagoak diren eskualdeetan, eta horregatik, ozonoak nekazaritzan eragindako galerak era esanguratsuan haziko dira. Irudian adierazten dira gaur eguneko balioak (P) eta 2025erako bi horizonte aurreikusten dira: bata, hazkunde motelekoa (L), eta bestea, hazkunde bizkorrekoa (R).




**4.6. irudia. Ozonoaren atalase-kontzentrazioren eragin peko uzten portzentajea (Chamaides *et al.*, 1995), egokitua.**

Etorkizuna zein kezkagarri izan daitekeen argitzeko beste adibide gehigarri bat Avnery eta kolabaratzaileek (2011b) ebaluatutakoa da, ozono-maila altuen pean dauden uztentzat eginda; bertan zehazki analizatzen dituzte 2030ean egon daitezkeen arrisku potentzialak, gorago aipatu diren hiru giltza-laboreentzat, eta bi hazkunde-eszenategiren arabera (IPCC, X. Ilustrazioa; §7.11): A2 eta B1, ozonoaren aitzindarien emisioen goi- eta behe-mugen adierazgarriak direnak. A2 eszenategian, 2000rako adierazi ziren murrizketei gehitu beharko zaizkien murrizketa gehigarriak hauek izan ziren: sojarentzat, % 0,9-11; artoarentzat, % 2,1-3,2; eta gariarentzat, % 1,5-10; horiek guztioriek galera ekonomiko globalak 17.000-35.000 $USA\$_{2000}$-ra eramaten dituzte. B2 eszenategian, uzten murrizketak ez dira hain nabarmenak, noski, eta globalki honela ebaluatzen dira: sojarentzat, % 9,5-15; artoarentzat, % 2,5-6; eta gariarentzat, % 4-17; eta galera ekonomiko globalak 12.000-21.000 milioi $USA\$_{2000}$. Arazo honen gainean bibliografian agertzen doazen artikulu eta berrikuspenen kopuru handiak argi uzten du kezka sortzen duen ingurugiroaren problema bat dagoela; gehiago sakondu nahi duen irakurlea, ondoko berrikuspen hauetara joan daiteke, ikuspuntu berriagoetatik egindakoak direnak: Bathia *et al.,* 2012; Wilkinson *et al.,* 2012 eta Bender eta Weigel, 2011.

Ekosistemen ozonoaren esposizioaren adierazle moduan, aipatu den atalasearen kontzeptua baino hobea da AOT40 delakoa, zeina ondoko diferentzien batura baita: denbora-tarte batean (ordutan adierazia), 40 ppb-koak gainditzen dituzten ordu bakoitzeko kontzentrazioak ken 40 ppb (40 ppb ≈ 80 $\mu g \cdot m^{-3}$). Adierazle horrek ematen du landaretzaren ozonoaren eraginaren peko estimazio bat, esaterako. Egiatan, AOT delakoak ematen duena esposizio potentziala da, ez erreala, zeren eta lehorte- eta bero-baldintzetan landareek beren burua zaintzen dute, estomak itxiz, eta horrek ozonoa hartzea eragozten du, eta, noski, osteko kalteak. Parentesi artean: lehorte- eta bero-baldintzak udarako ohikoak dira, orduan gertatzen baitira gero iruzkinduko diren ozonoaren bidezko kontaminazio-jazoerak. OMEk gomendatzen du, argi-orduetarako (goizeko 8etatik arratsaldeko 8etara), AOT40ak ez dezala gainditu, maiatzetik uztailera, 3.000 ppb·h-ko maila (6.000 $\mu g \cdot m^{-3}$), horrela laborantzan kalteak prebenitzeko eta uzten % 5 baino gehiago ez galtzeko. EBn, AOT40a, 18.000 ($\mu g \cdot m^{-3}$)·h-tan finkatu da.

Troposferako ozonoaren efektu kaltegarriez dagoen kezkak eraman ditu gobernuak neurri murriztaileak jartzera. Nahiz eta ez zaien ekingo $O_3$-ak osasunaren gainean dituen ondorioei, zilegi izan dadila esatea, adibide gisan, ezen $O_3$-aren urteko inpaktuaren kostua, soilik AEBn, 140 milioi dolarretan estimatzen dela (Hansen *et al.,* 2000). Eta ozonoak atmosferan duen presentziaren kausazko kostu hipotetiko horretan osasun-gastuetan lortuko litzatekeen aurrezpena 10 dolarretan estimatu da, Houston-eko eskualdeko biztanleko, ozonoaren atmosferako kontzentrazioa gutxituko litzatekeen $\mu g/m^3$ bakoitzeko (Levy *et al.,* 2001). Ozonoa kontaminatzaile sekundario bat izanik, «eztabaida» moduko bat dago ea haren kontzentrazioa gutxitzeko egin behar diren jardunbideak $NO_x$-en gutxitzean zentratu behar diren edo

KOLen gutxitzean edo neurriak diktatu behar diren, zeintzuen bidez OFSA altuko KOLak ordezkatu egin beharko diren OFSA baxua duten beste KOL batzuekin. Europan, ozonoaren kontzentrazioaren neurketa errutinarioek zera erakutsi dute: 120 $\mu g \cdot m^{-3}$-tan (8 orduko batezbestekoa) jarritako EBren zuzentaraua —ikus 2.15. taula— gainditua izan zela Europako neurgune askotan, 2010ean, 25 egun/urtean (VIII. ilustrazioan puntu gorriz eta marroiz markatutako puntuak), zehazki landa-neurguneen % 40an, hondoko hiri-neurguneen % 27an, eta trafikoa duten neurguneen % 12an (EB, 2012). Halaber, landaretzaren zaintzarako AOT40a gainditua izan zen landa-neurguneen % 42an, salbu eta Eskandinaviako herrialdeetan eta Erresuma Batuan. Europako zuzentarau berrian, non giza osasunaren eta landaretzaren babeserako balio objektiboak begiesten diren, ondoko muga-balioak gehitu egin behar dira:

– 180 $\mu g \cdot m^{-3}$ (ordu batean batez beste): estatuek populazioa informatu egin behar dute.
– 240 $\mu g \cdot m^{-3}$ (alerta-atalasea): estatuek epe motzean neurriak hartu behar dituzte ozonoaren formazioan parte hartzen duten jarduerak kontrolatzeko eta, beharrezko balitz, murrizteko edo geldiarazteko.

## *4.15.* SMOG *SULFUROSOA ETA KONTAMINAZIO FOTOKIMIKOA*

Ingurumenaren kontaminazioren ondorio kaltegarriak izan dira Ingurumeneko Kimikari buruzko interesa areagotu egin dutenak, eta azken horren prozesu esanguratsuenak azken bi kapituluetan aztertu dira, bai alde zinetikoetan eta mekanistikoetan arreta jarriz, baita alde termodinamikoetan ere. Baldintza atmosferiko determinatu batzuetatik datozen efektu konkomintanteek eta kontaminatzaile jakin batzuen presentziak halako gertaerak erakartzen dituzte non eragin negatiboak handiesten baitira. Kapitulu hau amaitzeko, gertaera horietako batzuk famatu egin dituzten alderdi zenbait azpimarratuko dira, hala nola Londresko eta Los Angelesko *smog*-a.

Noiz edo noiz aipatu den arren, *smog* hitzaren esangura zehaztea komenigarria da. Ingelesaren bi hitzen kontrakzioa da, *smoke* = ke eta *fog* = laino, hitz hori erabiltzen da Londresko atmosfera lainoduna definitzeko, zeinean bere saltsan sentitzen baitzen Jack tripa-ateratzailea, eta zineak hainbeste bider hain ederki irudikatu duena. Londresko *smog*ean inplizitu dagoen kontaminazio atmosferikoa aspaldiko fenomeno bat da, hasita zegoena XIII. mendean: ikatza egurra ordezkatzen hasi zen etxeko eta industriako erregai gisan, eta horrek eragin larria izan zuen hiriko airearen kalitatean. Testuinguru horretan, XVII. mendean John Evelyn-ek ondoko hau idatzi zuen bere *Fumifugium* izeneko tratatuan:

> Ke ikaratzaile hau da gure Eliza iluntzen duena, gure Jauregiek zahar itxura dutela ematen duena, gure jantziak zikintzen dituena eta Urak usteltzen dituena, eta horrela gertatzen da hain zuzen: urte-sasoi batzuetan etortzen dirèn bai Euria eta bai Ihintz freskatzaileak lurrun satsuan jalkitzen direla, eta honek, bere nolakotasun beltz eta itsaskorrarekin, zikintzen eta kutsatzen du haren eraginpean jartzen den gauza oro.

Objektuen, euriaren eta ihintzaren gaineko efektuez gain, Evelyn-ek zera idatzi zuen ere:

> Baina, kalkulu asko egin barik ere, argi eta garbi dago Heriotzen Buletin Urtekaria begiratzen duen edonorentzat ezen Londresen jaiotzen eta hazten diren haurren erdiak bi urteak bete baino lehen hitzen direla. Bada suntsipen harrigarri hau egotzi diona lizunkeriari eta edabe izpiritudunen neurrigabeko edateari; haiek, zalantzarik ez, urgazle ahaltsuak dira, baina Aire zikina da Pozoi iraunkor eta etengabea zabaltzen duena, eta haren eragin zorigaiztokoa areagotuz joan da era erregularrean eta sendoan hiria handituz joan den heinean.

XX. mendean, *smog* asasinoen jazoera batzuk gertatu zirenean (horrela deitu ziren), airearen kontaminazioren gaineko interesa berpiztu zen eta, halaber, hark osasunaren gainean zituen ondorioen gainean. Jazoera larri haietan, urtaroari eta tokiari zegozkienak baino askoz heriotza gehiago gertatu ziren, jazoera suntsitzaileena Londresen 1952ko abenduan gertatutakoa izan zen, 4.000 pertsona inguru hil baitziren. Jazoerok gertatu ziren artean, baldintzak hauek izan ziren: laino dentsoak eta tenperaturen inbertsioak altuera baxuetan, eta horrek kontaminatzaileak bolumen txikietan kontzentratu zituen. Horrela, inbertsioak gutxi gorabehera 45 metro inguruan erregistratu ziren, eta eguerdian ez zen 22 metrotik haratago ikusten ingurune kaltetuenen zentroan. Gehiegizko heriotza horien kontaminatzaile edo kontaminatzaile-multzo erantzulea ez da identifikatua izan, nahiz eta kasu guztietan $SO_2$-aren mailan eta lainoetako partikulen mailan emendatze garrantzitsuak egon ziren. 1952ko jazoeraren ondoren, Parlamentuak Aire Garbiaren Legea baietsi zuen (jadanik 2. kapituluan hitz egin zen horren gainean) $SO_2$-aren emisioak gutxitzeko. Lege horren onurak bizkor etorri ziren, eta 1956ko eta 1962ko neguetan izan ziren baldintza meteorologikoak oso antzekoak, edo nabariagoak, 1952ko negukoarekin erkatuta, izan arren, heriotza gehiegizkoen kopurua era drastiko batean gutxitu zen. Osasun-ondorioei dagokienez, 1952koa erregistratutako jazoera dramatikoena izan zenez, kontaminazio mota honek, $SO_2$-aren eta partikulen kontzentrazio altuek eta lainoaren presentziak karakterizatuta, Londreseko *smog*a izena hartzen du.

Itsasoaz haraindi, Los Angelesen, jadanik 1944an behatu ziren ondorio kaltegarriak ortuari batzuen uztetan, eta landareen patologo batzuek seinalatu zuten ondorio horiek ez zituztela sortzen ez $SO_2$-ak ez konposatu fluoratuek. Adierazi egin zuten ezen kalteak gertatzen zirela, hitzez hitzezko berbak aipatuz, «soilik denboratarte haietan non, airearen kontaminazio bortitzarekin batera, lainoaren partikulak baitaude, eta azken hauek izaera oraindik ezezaguneko kontaminatzaileak dituztela susma daiteke». Haagen-Smit eta lankideek egindako ikerkuntza-lanek jarraitu zioten funtsezko argitalpen horri, eta 1951n erakutsi zuten nola Los Angelesko aire kontaminatuak eragindako landareen gaineko sintomak eta ondorioak errepika zitezkeen uztak, olefinak gehi ozonoa nahasteak zituzten atmosfera sintetikoen eraginen pean jarriz, edo/eta $NO_2$ gehi hidrokarburoak nahasteen eraginaren pean jarriz, argiaren presentzian. Kontaminazio oxidatzaile baten presentzian zeuden,

Londresko *smog*arekin asoziatutako kontaminazio-gertaera larrien erantzulea ez bezalakoa. Lehendabiziko aldiz Los Angelesko eskualdean aurkitu zenez, sarri Los Angelesko *smog*a izenarekin ezagutu da, nahiz eta hiri oso jendetsu guztiek pairatu izan duten, batez ere eguraldi onarekin.

*Smog* fotokimikoa esaten denean zera ulertu behar da: nahaste bat da, lurraren gainazaletik hurbil gertatutako Konposatu Organiko Lurrunkorren eta CO-aren fotooxidazioan, $NO_x$-aren presentzian, ekoitzitako gas kaltegarriez eta partikulez osatua. *Smog*-gertaera baten garrantzia neurtzeko, presente dagoen ozono kantitatea erabiltzen da: kontzentrazioa 200 ppb denean, narritadurak sortzen dira sudurrean eta eztarrian, eta 1-3 ppm-tik gorakoa denean, unadura eta koordinazio-galera sortzen ditu, hurrenez hurren. Gainera, peroxiazil eta peroxibentzil nitratoen aldibereko presentziak narritadura sortzen du begietan. Kontaminazio mota honetan keak eta behe-lainoak ez dira giltza-osagaiak, eta horregatik *smog* deitzen jarraitzea huts egitea litzateke. Kontaminazio mota honetarako izen egokiagoa hauxe litzateke: Airearen Kontaminazio Fotokimikoa edo/eta, errazago, Udako Kontaminazioa. Nahiz eta espresuki adierazi ez, OFSAen dedukzioan inplizitua zegoen ozonoaren eta haren aitzindarien egonaldi-denbora, zeina, Europan ohikoak diren udako ingurumen-baldintzetan, egun batzuetakoa baita, eguneko 400-500 km bidaiatuz. Izaera nazioarteko horrez gain, udako kontaminazioa izaera lokala izan dezake. Horrela Mediterraneoaren Arroan zera demostratu da, iturrien eskualdeetara itzultzen diren aire-masek kontaminazio-mailak igotzen dituztela (Millán *et al.,* 1997). Zehazki, tramontana/mistral delako haize-erregimen batek kontaminatzaile berriak garraiatzen ditu Espainako ekialdeko kostaldera eta Balear irletara, eskualde horretako hondo-kontzentrazioa (50 ppb-tik 65 ppb-rakoa dena) 100 ppb-tan edo gehiagotan jasoz, eta jazoera horiek bost egun edo gehiago iraun dezakete (Gangoiti *et al.,* 2001). Kontaminazio fotokimikoaren jazoerak iraupen laburrekoak dira (1 eta 4 egun artekoak), eta udan sarri gertatzen dira Europako kontinentean, zeru urdinekin eta tenperatura altuekin, batez ere Mediterraneoaren Arroan. Bukatzeko, eta laburpen gisan, 4.31. taulan seinalatzen dira laino sulfurosoaren (Londreskoaren) eta fotokimikoaren ezaugarri diferentzialak.

**4.31. taula. Kontaminazio sulfurosoaren eta kontaminazio fotokimikoaren ezaugarri orokorren erkaketa**

| Ezaugarriak | Kontaminazio sulfurosoa | Kontaminazio fotokimikoa |
|---|---|---|
| Lehendabiziko aldiz antzeman zen | Orain dela hainbat mende | 1945-50 |
| Kontaminatzaile primarioak | $SO_2$, partikula fuliginosoak | Konp. Org. Lurrunkorrak $NO_x$ |
| Kontaminatzaile sekundarioak | $H_2SO_4$, aerosolak, sulfatoak, azido sulfonikoak... | $O_3$, PAN, $HNO_3$, aldehidoak, nitratoak, eta sulfatoak dituzten aerosolak... |
| Tenperaturak | Baxuak (< 2-3 °C) | Altuak (≥ 23-24 °C) |
| Hezetasun erlatiboa | Altua, lainoak usu | Baxua, eguraldi sikua eta beroa usu |
| Inbertsio mota | Irradiaziozkoa (100 m-rainokoa) | Subsidentziazkoa (500 m-rainokoa) |
| Kontaminazioaren puntako orduak | Goizeko lehen orduak | Eguerdian eta arratsaldez |

## *ERREFERENTZIAK*


Altenstedt, J. eta Pleijel, K. (2000): *J. Air Waste Manage. Assoc*, **50,** 1.023-1.036.

Alvarado, A.; Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M.; Atkinson, R. eta Arey, J. (1998): *J. Geophys. Res.,* **103,** 25.541-25.551.

Alvarez-Ibadoy, J. R.; Mora-Diez, N. eta Vivier-Bunge, A. (2000): *J. Am. Chem. Soc.,* **122,** 3.715-3.720.

Ammann, M.; Kalberer, M.; Jost, D. T.; Tobler, L.; Rossler, E.; Piguet, D.; Gaggeler, H. W. eta Baltensperger, U. (1998): *Nature,* **395,** 157-160.

Arens, F.; Gutzwiller, L.; Baltensperger, U.; H. W. Gaeggeler eta M. Ammann, (2001): *Environ. Sci. Technol.,* **35,** 2.191-2.199.

Ariya, P. A.; Niki, H.; Harris, G. W.; Anlauf, K. G. eta Worthy, D. E. J. (1999): *Atmos. Environ.,* **33,** 931-938.

Aschmann, S. M. eta Atkinson, R. (1998): *Int .J. Chem. Kinet.,* **30,** 533-540.

———— eta ————, (2001): *J. Phys. Chem. A.,* **115,** 1.358-1.363.

Aschmann, S. M.; Arey, J. eta Atkinson, R. (2011): *J. Phys. Chem. A.,* **115,** 14.452-14.461.

————, ————, eta ————, (2012): *J. Phys. Chem. A.,* **116,** 9.507-9.515.

Asman, W. A. H. eta Larsen, S. E. (1996): "Atmospheric Processes", *Eutrophication in Coastal Marine Ecosystems. Coastal and Estuarine Studies,* 52. bol., American Geophysical Union, 21-50.
Atkinson, R. (1997): *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **26,** 215-290.
————————, (1998): *Pure Appl. Chem.,* **70,** 1.327-1.334.
————————, (2000): *Atmos. Environ.,* **34,** 2.063-2.101.
————————, (2007): *Atmos. Environ.,* **41,** 8.468-8.485.
Atkinson, R. eta Arey, J. (2003): *Chem .Rev.,* **103,** 4.605-4.638.
———————— eta ————————, (2007): *Polyc. Arom. Comp.,* **27,** 15-40.
Atkinson, R.; Perry A. R. eta Pitts Jr., J. N. (1977): *J. Chem. Phys.,* **66,** 1.578-1.581. *ibid.,* **68,** 1.850-1.853 (1978).
————————, ———————— eta ————————, (1977): *J. Chem. Phys.,* **68,** 1.850-1.853 (1978).
Avnery, S.; Mauzerall, D. L.; Liu, J. eta Horowitz, L. W. (2012): *Atmos. Envir.,* **45,** 2.284-2.296.
Ayres, G. (1998): *Issues Environ. Sci. Technol.,* **10,** 1-20.
Bey, I.; Aumont, B. eta Toupance, G. (2001): *J. Geophys. Res.,* **106,** 9.959-9.990.
Bierbach, A; Barnes, A. I. eta Becker, K. H. (1999): *Atmos. Environ.,* **33,** 2.981-2.992.
Bohn, B. (2001): *J. Phys. Chem. A.,* **105,** 6.092-6.101.
Bohn, B. eta C. Zetzsch, C. (1998): *J. Chem. Soc., Faraday Trans.,* **94,** 1.203-1.210.
———————— eta ————————, (1999): *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **1,** 5.097-5.107.
———————— eta ————————, (2012): *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **14,** 13.933-13.948.
Boudries, H. eta Bottenheim, J. W. (2000): *Geophys. Res. Lett.,* **27,** 517-520.
Brasseur, G. P.; Orlando, J. J. eta Tyndall, G S. (ed.) (1999): *Atmospheric Chemistry and Global Change,* Oxford University Press, New York.
Brown, S. S. eta Stutz, J. (2012): *Chem. Soc. Rev.,* **41,** 6.405-6.447.
Calvert, J. G.; Yarwood, G. eta Dunker, A. M. (1994): *Res. Chem. Intermed.,* **20,** 463-502.
Calvert, J. O.; Derwent, R. G.; Orlando, J. J.; Tyndall, G. S. eta Wallington, T. J. (2008): *Mechamisms of Atmospheric Oxidation of the Alkanes,* Oxford University Press, New York.
Calvert, J.; Mellouki, A.; Orlando, J.; Pilling, M. eta Wallington, T. (2011): *The Mechanisms of the Atmospheric Oxidation of the Oxydates,* Oxford Univ. Press, New York.
Cantrell, C. A. (1998): "$NO_x$ in the Atmosphere", in Z. B. Alfassi (ed.), *N-Cent. Radicals*, Wiley, Chichester, 371-391.
Cao, G. eta Jang, N. (2008): *Atmos. Chem. Phys. Discuss.,* **8,** 14.467-14.495.
Carl, S. A. eta Crowley, J. N. (1998): *J. Phys. Chem. A.,* **102,** 8.131-8.141.
Carter, W. P. L. (1994): *J. Air Manaeg. Assoc.,* **44,** 881-889.
Ceacero-Vega, A. A.; Ballesteros, B.; Albaladejo, J.; Bejan, I. eta Barnes, I. (2009): *Chem. Phys. Lett.,* **484,** 10-13.

Chameides, W. L.; Kasibhatla, P. S.; Yienger, J. eta Levy II H. (1995): "Regional Ozone Pollution and Global Change", in A. R. Bandy (ed.), *The Chemistry of the Atmosphere-Oxidants and Oxidation in the Earth's Atmosphere,* The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 73-82.

Chen, L.; Uchimaru, T.; Kutsuna, S.; Tokuhgashi, K.; Sekiya, A. eta Okamoto, H. (2009): *Int. J. Chem. Kin.,* **41,** 490-497.

Coquet, S. eta Arilla, P. A. (2000): *Int. J. Chem. Kinet.,* **32,** 478-484.

Cometto, P. M.; Teruel, M. A.; Taccone, R. A. eta Lane, S. I. (2005): *J. Phys. Org. Chem.,* **18,** 142-147.

Crutzen, P. J. eta Lelieveld, L. (2001): *Annu. Rev. Earth Planet Sci.,* **29,** 17-45.

Curran, H. J. (2006): *Int. J. Chem. Kinet.,* **38,** 250-275.

De Gouw, J. A. eta Howard, C. J. (1997): *J. Phys. Chem. A.,* **101,** 8.662-8.667.

Deng, W.; Wang, C.; Katz, D. R.; Gawinski, G. R.; Davis, A. J. eta Dibble, T. S. (2000): *Chem. Phys. Lett.,* **330,** 541-546.

Derwent, R. G. (1999): "Reactive Hydrocarbons and Photochemical Air Pollution", in C. Nicholas Hewitt (ed.), *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere,* Academic Press, San Diego, 267-291.

Derwent, R. G.; Jenkin, M. E. eta Saunders, S. M. (1996): *Atmos. Environ.,* **30,** 181-199.

Derwent, R. G.; Jenkin, M. E. eta Saunders, S. M. eta Pilling, M. J. (1998): *Atmos. Environ.,* **32,** 2.429-2.441.

Derwent, R. eta Hertel, O. (1998): *Environ. Pollut.,* **1,** 137-159.

Derwent, R. G.; Jenkin, M. E.; Passant, N. R. eta Pilling, M. J. (2007): *Atmos. Environ.,* **41,** 2.570-79.

Ehhalt. D. H. (1999): "Gas Phase Chemistry of the Troposphere", in "Global Aspects of Atmospheric Chemistry", *Top. Phys. Chem.,* **6,** Steinkopff Verlag, Darmstadt, 21-109.

Elend, M. eta Zetzsch, C. (1997): *PSI-Proc,* **97-02,** 135-138.

Fenske, J. D.; Hasson, A. S.; Paulson, S. E.; Kuwata, K. T.; Ho, A. eta Houk, K. N. (2000): *J. Phys. Chem. A.,* **104,** 7.821-7.833.

Fenske, J. D.; Kuwata, K. T.; Houk, K. N. eta Paulson, S. E. (2000): *J. Phys. Chem. A.,* **104,** 7246-7254.

Finlayson-Pitts, B. J.; Keoshian, C. J.; Buehler, B. eta Ezell, A. A. (1999): *Int. J. Chem. Kinet.*, **31,** 491-499.

Finlayson-Pitts, B. J. eta Pitts, J. N. (2000): *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego.

Finlayson-Pitts, B. J. (2009): *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **11,** 7.760-7.779.

Fittschen, C.; Frenzel, A.; Imrik, K. eta Devolder, P. (1999): *Int. J. Chem. Kinet.,* **31,** 860-866.

Greiner, N. R. (1970): *J. Chem. Phys.,* **53,** 1.070-1.076.

Grosjean, E. eta Grosjean, D. (1997): *Environ. Sci. Technol.,* **30,** 2.421-2.427.

Hallquist, M.; Wenger, J. C.; Baltensperger, U.; Rudich, Y.; Simpson, D.; Clays, M.; Dommen, J.; Donahue, M. M.; George, C.; Goldstein, A. H.; Hamilton, J. F.; Herrmann, H.; Hoffmann, T.; Iinuma, Y.; Jang, M.; Jenkin, M. E.; Jimenez, J. L.; Kiendler-Scharr, A.; Maenhaut, W.; McFiggans, G.; Mentel, Th. F.; Monod, A.; Prévôt, A. S. H.; Seinfeld, J. H.; Surrat, J. D.; Szmigielski, R. eta Wildt, J. (2009): *Atmos. Chem. Discuss.,* **9,** 5.155-5.236.

Hansen, J.; Sato, M.; Ruedy, R.; Lacis, A. eta Oinas, V. (2000): *Proc. Natl. Acad. Sci. USA,* **97,** 9.875-9.880.

He, S. eta Carmichael, G. R. (1999): *J. Geophys. Res.,* **104,** 26.307-26.324.

Hein, H.; Hoffmann, A. eta Zellner, R. (1999): *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **1,** 3.743-3.752.

Hewitt, S.; Quant, C.; Nguyen, B.; Frez, C.; Luu, M. eta Robichaud, D. (2001): *Prepr. Ext. Abstr. ACS Natl. Meet., Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem.,* **41,** 1.185-1.187.

Hurley, M. D.; Sokolov, O.; Wallington, T. J.; Takekawa, H.; Karasawa, M.; Klotz, B.; Barnes, I. eta Becker, K. H. (2001): Ber. - Bergische Univ., Gesamthochsch. Wuppertal, Fachbereich 9, Phys. Chem., **53,** 53-59.

Hurley, M. D.; Sokolov, O.; Wallington, T. J.; Takekawa, H.; Karasawa, M.; Klotz, B.; Barnes, I. eta Becker, K. H. (2001): *Environ. Sci. Tecnol.,* **35,** 1.358-1.366.

Karlsson, R. S.; Szente, J. J.; Ball, J. C. eta Maricq, M. M. (2001): *J. Phys. Chem. A.,* **105,** 82-96.

Jacob, D. J. (2000): *D. J. Jacob, Atmos. Environ.,* **34,** 2.131-2.159.

Johnson, D.; Casanelli, P. eta Hites, R. A. (2004): *Cox, Atmos. Environ.,* **38,** 1.755-1.765.

Khamaganov, V. G. eta Hites, R.A. (2001): *J. Phys. Chem. A.,* **105,** 815-822.

King, M. D.; Canosa-Mas, C. E. eta Wayne, R. P. (2002): *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **4,** 295-303.

Koch, R.; Knispel, R.; Elend, M.; Siese, M. eta Zetzsch, C. (2007): *Atm. Chem. Phys.,* **7,** 2.057-2.071.

Kramp, F. eta Paulson, S. E. (1998): *J. Phys. Chem. A.,* **102,** 2.685-2.690.

Kwok, E. S. C. eta Atkinson, R. (1995): *Atmos. Environ.,* **29,** 1685-1695.

Labouze, E.; Honoré, C.; Moulay, L.; Conffignal, B. eta Beelmann, M. (2004): *Int. J. Life Cycle Assess.,* **9,** 187-195.

Lary, D. J. eta Shalcross, D. E. (2000): *J. Geophys. Res.,* **105,** 19.771-19.778.

Le Bras, G. (ed.) (1997): "Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere", 3. bol., *Chemical Processes in Atmospheric Oxidation,* Springer, Berlin.

Lelieveld, J. eta Dentener, F. J. (2000): *J. Geophys. Res.,* **105,** 3.531-3.551.

Liao, H.; Yung, Y. L. eta Seinfeld, J. H. (1999): *J. Geophys. Res.,* **104,** 23.697-23.707.

Malkin, T.L.; Goddard, A.; Heard, D.E. eta Seakins, P.W. (2010): *Atmos.Chem and Phys.,* **10,** 1.441-1.459.

Marenco, A.; Macaignue, M. eta Prieur, S. (1989): *Atmos. Environ.,* **23,** 185-200.

Marston, G. (1999): *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect C: Phys. Chem.,* **95,** 235-276.
Martínez, R. D.; Buitrago, A. A.; Howell, N. W.; Hearn, C. H. eta Joens, J. A. (1992): *Atmos. Envir.,* **26,** 785-792.
Martinez, E.; Cabanas, B.; Aranda, A.; Martín, P. eta Salgado, S. (1998): *Recent Res. Devel. In Photochem. & Photobiol.,* **2,** 53-64.
Martinez, E.; Cabanas, B.; Aranda, A.; Martín, P.; Notario, A. eta Salgado, S. (1999): *J. Phys. Chem. A.,* **103,** 5.321-5.327.
McGillen, M. R.; Crosier, J.; Percival, C. J.; Sanchez-Reina, G. eta Shallcross. D. E. (2006): *Chemosphere,* **65,** 2.035-2.044.
McGillen, M. R.; Percival, C. J.; Pieterse, G.; Watson L. A. eta Shallcroos, D. E. (2007): *Atmos. Chem. Phys.,* **7,** 3.559-3.569.
McGillen, M. R.; Carey, T. J.; Archibald, A. T.; Wenger, J. C.; Shallcross, D. E. eta Percival, C. J. (2008): *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **10,** 1.757-1.768.
Millán, M. M.; Salvador, R.; Mantilla, E. eta Kallos, G. (1997): *J. Geophys. Res.,* **102,** 8.811-8.823.
Moise, T.; Denzer, W. eta Rudich, Y. (1999): *J. Phys. Chem. A.,* **103,** 6.766-6.771.
Moreno, A.; Salgado, M. S.; Martín, M. P.; Martínez, E. eta Cabañas, B. (2012): J. *Phys. Chem. A.,* **116,** 10.383-10.389.
Neeb, P. (2000): *J. Atmos. Chem.,* **35,** 295-315.
NIST. Chemical Kinetics Database. Standard Reference Database 17, Data Version 2012.02. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>.
Ng, N. L.; Kroll, J. H.; Chan, A. W. H.; Chhabra, P. S.; Flagan, R. C. eta Seinfeld, J. H. (2007): *Atm. Chem. Phys.,* **7,** 3.909-3.922.
Nishino, N.; Atkinson, R. eta Arey, J. (2008): *Environ. Sci. Technol.,* **42,** 9.203-9.209.
Notario, A.; Le Bras, G. eta Mellouki, A. (1997): *Chem. Phys. Lett.,* **281,** 421-425.
Oh, S. eta Andino, J. M. (2000): *Atmos. Environ.,* **34,** 2.901-2.908.
OSE (2010): Observatorio de la Sostenibilidad en España, "Sostenibilidad en España 2010", <http://www.sostenibilidad-es.org/sites/default/files/11.1._emisiones_a_la_atmosfera_de_sustancias_acidificantes.pdf>.
Peeters, J.; Boullart, W.; Pultan, V.; Vardenbeck, S. eta Vereecken, L. (2007): *J. Phys. Chem. A.,* **111,** 1.618-1.631.
Pfrang, C.; King, M. D.; Canosa-Mas, C. E.; Wayne, R. P. (2006): *Atmos. Environ.,* **40,** 1.170-1.179.
Paulson, S. E.; Chung, M. Y. eta Hasson, A. S. (1999): *J. Phys. Chem. A.,* **103,** 8.125-8.138.
Platt, U. eta Janssen, C. (1995): *Faraday Discus.,* **100,** 175-198.
Platz, J.; Sehested, J.; Nielsen, O. J. eta Wallington, T. J. (1999): *J. Phys. Chem. A.,* **103,** 2.688-2.695.
Ramacher, B. (1997): *Ber. Forschungszent. Juelich,* Juel-3424, 1-230.
Ramacher, B.; Rudolph, J. eta Koppmann, R. (1999): *J. Geophys. Res.,* **104,** 3633-3653.

Reisinger, A. R. (2000): *Atmos. Environ.,* **34,** 3865-3874.

Seinfeld, J. H. (1999): "Global Atmospheric Chemistry of Reactive Hydrocarbons", *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*, Academic Press, San Diego, 293-319.

Seinfeld, J. H. eta Pandis, S. N. (1998): *Atmospheric Chemistry and Physics,* Jonh Wiley & Sons, Inc., New York.

————— eta —————, (2006): *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2. ed., Jonh Wiley & Sons, Inc., New York.

Semenov, S. M.; Kukhta, B. A. ; eta Rudkova, A. A. (1997): *Meteorol. Gidrol.,* **12,** 47-53.

Shah, D.; Canosa-Mas, C. E.; Hendy, N. J.; Scott, M. J.; Vipond, A. eta Wayne, R. P. (2001): *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **3,** 4.932-4.938.

Shi, J. C. eta Bernhard, M. J. (1997): *Int. J. Chem. Kinet.,* **29,** 349-358.

Simpson, D. *et al.,* (1997): "Photochemical oxidant modelling in Europe: multi annual modelling and source-receptor relationships", EMEP/CCC- Report 3/97. DNMI, Oslo.

Singleton, D. L. eta Cvetanovic, R. J. (1976): *J. Am. Chem. Soc.,* **98,** 6.812-6.819.

Sokolov, O.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Kaiser, E. W.; Platz, J.; Nielsen, O. J.; Berho, F.; Rayez, M.-T. eta Lesclaux, R. (1998): *J. Phys. Chem. A.,* **102,** 10.671-10.681.

Suh, I. eta Zhang, R. (2000): *J. Phys. Chem. A.,* **104,** 6.590-6.596.

Taylor, S. E.; Goddard, A.; Blitz, M. A.; Cleary, P. A. eta Heard, D. H. (2008): *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **10,** 422-437.

Tobias, H. J. eta Ziemann, P. J. (2001): *J. Phys. Chem. A.,* **105,** 6129-6135.

Toth, B. (2000): In Vivo, 14, 299-319.

Tuazon, E. C.; Carter, W. P. L.; Winer, A. M. eta Pitts Jr., J. N. (1981): *Environ. Sci. Technol.,* **12,** 954-958.

Tyndall, G. S.; Cox, R. A.; Granier, C.; Lesclaux, R.; Moortgat, G. K.; Pilling, M. J.; Rabishankara, A. R. eta Wallington, T. J. (2011): *J. Geophys. Res.,* **D11,** 12.157-12.182.

UE, Topic Report 9/2000, European Environmental AgencY (2000): "Emissions of atmospheric pollutants in Europe, 1980-1996". Paratzailea: ETC/AE eta PTL/AE. Egileak: S. Eggleston, J. Goodwin, T. Pulles, A. Visschedijk, J. Bakker, M. Ritter, D. Koch eta W. Pazdan. Project Manager: André Jol.

Vaghjiani, G. L. (2001): *Int. J. Chem. Kinet.,* **33,** 354-362.

Vereecken, L.; Harder, H. eta Novelly, A. (2012): *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **14,** 14.682-14.695.

Wallington, T. J. eta Nielsen, O. J. (1999): "Atmospheric degradation of antropogenic molecules", P. Boule (ed.), *Handbook of Environmental Chemistry,* 2. bol., Issue Pt, L, Springer, Berlin, 63-69.

Wang, L.; Arey, J. eta Atkinson, R. (2005): *Environ. Sci. Technol.,* **39,** 5.302-5.310.

WMO, World Meteorological Organization (1999): "Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998. Informe 44". WMO/UN, Environ Prog. (Nazio Batuen Ingurugiro Programa), Geneva.

Ziemke, J. R.; Chandra, S. eta Bhartia, (2012): NASA Goddard Space Flight Center. Maps of monthly-mean tropospheric column ozone from OMI/MLS residual measurements,

<http://acd-ext.gsfc.nasa.gov/Data_services/cloud_slice/gif/Jul11_vmr.gif eta ibid./Jan12_vmr.gif>.

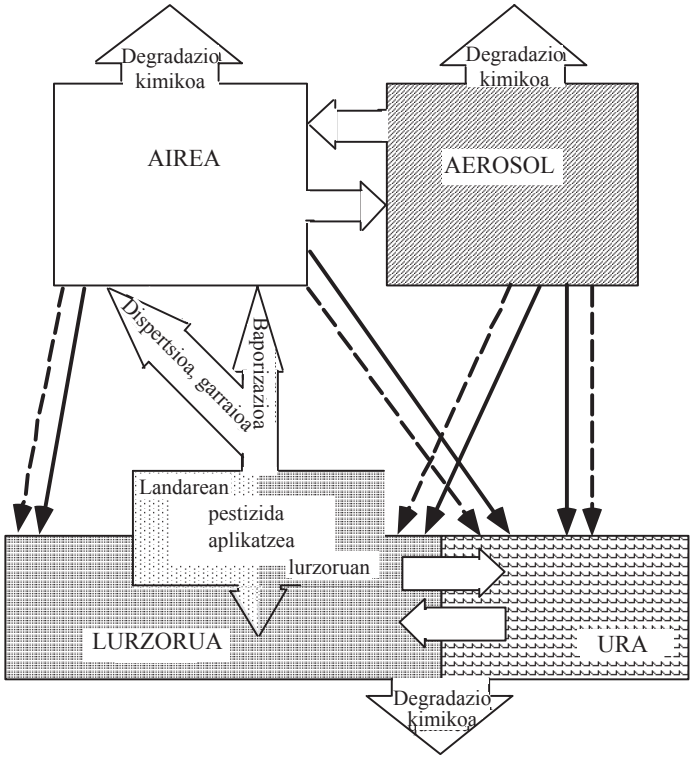
# 5. Ingurumenaren konpartimentuen arteko transferentziak

## *5.1. SARRERA*

Lehen kapituluan azpimarratu zen troposferaren izaera turbulentua, higidura konbektiboekin eta haizeekin, zeintzuek, hein batean, kontaminatzaileak iturrietatik toki urrun eta kontaminatugabeetara sakabanatzen, garraiatzen eta diluitzen dituzten (batzuetan, hala nola inbertsio mota batzuetan, kontzentratu egiten dituzte). Geroago, hurrengo kapituluetan, analizatu egin zen troposferara iristen diren kontaminatzaile primario askoren degradazio kimiko eta fotokimikoa, haren inguru oxidatzailean gertatzen direnak, aparteko enfasia jarriz alderdi zinetikoetan eta mekanismoetan. Kontaminatzaileak atmosferan duen erreaktibitatea era kuantitatibo batez adieraz zitekeen haiek erreaktibo desberdinekin dituzten batez besteko bizitzen bidez; magnitude horrek adierazten du kontaminatzaile bakoitzak atmosferan duen batez besteko egonaldi-denbora, transformazio kimikoen bidez desagertu arte. Ikusi zen nola, dagokion denbora-eskalan, kontaminatzaile batzuk oso denbora laburretan desagertzen ziren (segundoak edo minutuak); beste batzuek, erreaktibitate gutxiagokoek, denbora luzeagoak behar izaten zituzten; eta azken batzuk, erreaktibitate hain baxukoak izanik, praktikan ez dira degradatzen, inguruan oso denbora luzean irauten dute, eta horietariko batzuen kasuan ondorioak nefastoak dira, hala nola klorofluorokarbonoen kasuan, zeren eta, haiek troposferan duten geldotasun kimikoaren kausaz, estratosferaraino irits baitaitezke, non, alafede, erreaktiboak diren, eta ozono-zuloaren kausatzaileak diren. Hau guztiau hurrengo kapitulu batean tratatuko da.

Beste alde batetik, atmosfera gure ingurumenaren atal soil bat da: hidrosferatik, geosferatik, biotaren atal batetik (animaliak eta landareak) zenbait interfazek bereizia dago. Ingurugirora heltzen den kontaminatzaile bat konpartimentu desberdinen artean banatuko da, lasterrago edo motelago, eta desberdinak izango dira lortzen diren kontzentrazioak. Adibide gisan, 5.1. irudian argitu nahi da zeintzuk diren pestizida batek egingo dituen bideak eta prozesuak, haren aplikazioaren unetik hasita. Pestizidaren parte bat, behin uztaren gainean edo nekazaritza-eremuaren gainean fumigatu ondoren, landareak edo lurzoruak absorbatu (adsorbatu) egiten du, eta beste parte bat atmosferara lurruntzen da, non haizeekin eta korronte nagusiekin

dispertsatu egiten baita eta bidaiatu egiten baitu ur-lurrunaren antzera edo beste edozein kontaminatzaile gaseosoren antzera. Pentsatu behar da ezen, pestizida hori intsektizida bat bada, egoera gaseosoan dauden intsektizida horren molekulak direla intsektuaren gainean eragina dutenak, edo azalarekin kontaktuz edo arnasketaren bidez. Atmosferan, bere garaian azaldu zen moduan, partikulak (aerosolak) daude, eta partikula horiekin interakzionatu ahal dute airean dauden pestizidaren molekulek, haietan txertatuz. Airean zein partikuletan dauden pestizidaren molekulek kolisionatu ahal dute ur-masen gainazalekin, biotaren gainazalekin, lurzoruarenarekin, eta gehitu egin daitezke haien faseetara, edo jalkitze lehor deritzen prozesuen bidez —irudian gezi jarraituen bidez irudikatuak—, edo fase horietara iritsi daitezke hidrometeoroek arrastatuak (euria, elurra, txingorra...), jalkitze heze deritzen prozesuen bidez —irudian gezi etenen bidez irudikatuak—. Irudia larregi ez kargatzeko, omititu egin dira uretatik eta lurzoruetatik atmosferarako berremisio-prozesu probableak. Laburbilduz, eta irudiak erakutsi nahi lukeen moduan, oreka-prozesu batzuek eta prozesu dinamiko batzuek finkatzen dute kontaminatzaile batek ingurumenean duen bilakabidea, eta prozesu horien oinarri fisiko-kimikoak izango dira kapitulu honen helburua.




**5.1. irudia. Pestizida batek ingurumenean pairatzen dituen oreka-prozesuen eta prozesu dinamikoen eskema.**

### *5.2. FASEEN ARTEKO OREKAK: OROTARIKOAK*

Jakina denez, Termodinamikak sistemen oreka-propietateak aztertzen ditu. Kontaminatzaile bat denboran nahiko iraunkorra denean, haren banaketak «ingurumen» deritzon sistemaren konpartimentu desberdinen artean, egoera estazionario batera joateko joera du, oreka-egoera batera, termodinamikaren arabera analizatu ahal izango dena. Analisi termodinamikoa hasiko da sistema osatzen duten konpartimentuen definizioarekin (faseak). Horietako batzuen kasuan, hala nola airea (atmosfera) eta ura (hidrosfera), aztertu dira jadanik haien ezaugarri fisiko-kimiko batzuk. Beste konpartimentu batzuen kasuan, hala nola lurzorua, sedimentuak edo/eta biota, ezaugarriak egokiro adieraztea zailagoa da. Horregatik atal hau hasiko da orekak gobernatzen dituzten funtzio termodinamikoen propietateak gogoratuz, hau da, potentzial kimikoen propietateak gogoratuz.

$\alpha$, $\beta$, $\gamma$... faseen artean, i konposatu bat oreka kimikoan egoteko baldintza orokorra (oreka termikoaz eta mekanikoaz gain), i konposatu horrek fase guztietan dituen potentzial kimikoen berdintzaren bidez adierazten da:

$$\mu_i^{\alpha}(T,p,kontz._i^{\alpha}) = \mu_i^{\beta}(T,p,kontz._i^{\beta}) = \mu_i^{\gamma}(T,p,kontz._i^{\gamma}) = \ \ldots \qquad (5.1)$$

non $kontz._i^{j}$, i konposatuaren kontzentrazioa baita j = $\alpha, \beta, \gamma$... fasean, eta kontzentrazio hori, fase motaren arabera, unitate desberdinetan adierazten da. Esaterako, fase gaseosoan, i-ren kontzentrazioa era hauetan guztietan adierazi ahal izango da: masa/bolumen-unitatea, mol kopurua/bolumen-unitatea, presio partziala, bolumen-frakzioa (ppm, ppb...)..., jadanik 2. kapituluan ikusi zen moduan; fase likidoan, era hauetan: frakzio molarra, molaritatea, molalitatea...; fase solidoan, era hauetan: masa-frakzioa, frakzio molarra... Fase desberdinetan kontzentrazioak adierazteko era anitzen kausaz, badirudi komenigarria dela gogoratzea zein den potentzial kimikoen (edo aktibitateen) aldaketa esplizitua, kontzentrazioa adierazteko erekiko, zeren eta horrek berekin baitakar erreferentzia-sistema desberdinen definizioa (potentzial kimiko estandar desberdinak, edo aktibitate-koefiziente desberdinak).

Sistema gaseoso ideal batean, i osagaiaren potentzial kimikoa, haren presio partzialaren funtzioz, $p_i$, honela adierazten da:

$$\mu_i(p_i,T) = \mu_i^{\circ}(T) + RT\ln\frac{p_i}{p^{\circ}} = \mu_i^{\circ}(T) + RT\ln x_i\frac{p}{p^{\circ}} \qquad (5.2)$$

non $\mu_i^{\circ}(T)$, erreferentzia-egoeraren, edo egoera estandarraren, potentzial kimikoa baita; egoera horretan, presioa, $p = p^{\circ}$, era arbitrario batean aukeratzen da, usu atmosfera bat, nahiz eta zorrotz eginez, unitate-sistemekin ados, bar bat izan beharko litzatekeen. Baina 1 bar = $10^5$ Pa = $10^5$ (N/m$^2$) denez, eta 1 atm-en hurbil (1 atm = 1,013 bar) denez, 1 bar-ean edo 1 atm-ean hartutako balioen arteko diferentziak oso txikiak dira; $x_i$, frakzio molarra da. Batzuetan zera idatzi izan da:

$$\mu_{\mathrm{i}}(p_{\mathrm{i}},T)=\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}(T)+RT\ln p_{\mathrm{i}}$$

adierazpen hau zuzena da, numerikoki, zeren eta $p^{\circ}=1$, baina formalki ez-zuzena da, zeren eta $p^{\circ}$-k dimentsioak baititu, eta magnitude adimentsionala beste hau da: $p/p^{\circ}$. (5.2) ekuazioa, gas ideal baten portaera definitzen duena, ez da aplikagarria gas errealetan. Hala ere, komenigarria da haren forma analitikoa mantentzea sistema errealetan, eta hori lortzen da $p_{\mathrm{i}}$, presio efektibo batekin, $f_{\mathrm{i}}$, fugazitate izena duena, ordezkatuz, halako eran non:

$$\mu_{\mathrm{i}}(p_{\mathrm{i}},T)=\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}(T)+RT\ln\frac{f_{\mathrm{i}}}{p^{\circ}} \qquad (5.3)$$

Gas errealak gauzatzen duen presio efektiboa, $f_{\mathrm{i}}$, gas idealak gauzatzen duenarekiko $\gamma_{\mathrm{i}}$ faktore batez desberdintzen da, fugazitate-koefiziente (edo aktibitate-koefiziente) izena hartzen duena:

$$f_{\mathrm{i}}=\gamma_{\mathrm{i}}p_{\mathrm{i}}=\gamma_{\mathrm{i}}x_{\mathrm{i}}p \qquad (5.4)$$

eta koefiziente horren balioa 1 da gas idealaren kasuan. $f_{\mathrm{i}}$-ren balio hori (5.3)-an ordezkatuz, ondoko ekuazioa lortzen da, gas erreal baten potentzial kimikoaren ekuazioa:

$$\mu_{\mathrm{i}}(p,T,x_{\mathrm{i}})=\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}(T)+RT\ln x_{\mathrm{i}}\gamma_{\mathrm{i}}\frac{p}{p^{\circ}} \qquad (5.5)$$

(5.2)-(5.5) adierazpideetan ez dira jarri fasea adierazten duten goi-indizeak, zeren base bakarra baitzen. Sistemaren konplexutasuna areagotzen doan heinean, oreka-baldintza, (5.1), aplikatzeak faseak definitzea eskatzen du, eta horiek, hasteko eta era orokor batean, honela adieraziko dira: G, gaseosoa; L, likidoa; eta S, solidoa.

Goiko sistema fase bakarrekoa baino sistema konplexuago bat beste hau izango da: osagai bakar batez, i, osatutakoa; adibidez: likido bat (edo solido bat) bere baporearekin orekan. (5.1) oreka-baldintzaren aplikazioak, kasu honetan, zera emango du:

$$\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{L}}(T)=\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{G}}(T)=\mu_{\mathrm{i}}^{\circ}(T)+RT\ln\frac{p_{\mathrm{i}}}{p^{\circ}} \qquad (5.6)$$

Baporeak gas ideal moduan jokatzen duela suposatuz, $p_i$ zera izango da: likido puruaren bapore-presioa $T$ tenperaturan (puru izatearen ezaugarria, * goi-indizearen bidez nabarmenduko da, solido zein likido izan):

$$\mu_i^{L*}(T,p) = \mu_i^{\circ}(T) + RT\ln\frac{p_i^*}{p^{\circ}} \tag{5.7}$$

Konplexutasunean maila bat gorago egongo da bi faseko sistema bat, goikoa modukoa (L-G), baina hainbat osagairekin: adibidez: disoluzio bat, bere baporearekin orekan. Kasu horretan, i osagaiaren bapore-presioa, disoluzioaren kontzentrazioaren funtzio izango da, eta haren balioa ez da $p_i$* izango, baizik eta $p_i$, eta i osagaiaren potentzial kimikoa, fase likidoan, ondoko hau izango da:

$$\mu_i^{L}(T,p) = \mu_i^{\circ}(T) + RT\ln\frac{p_i}{p^{\circ}} = \mu_i^{\circ}(T) + RT\ln\frac{p_i^*}{p^{\circ}}\frac{p_i}{p_i^*} = \mu_i^{L*}(T,p) + RT\ln\frac{p_i}{p_i^*} \tag{5.8}$$

Ikusten denez, potentzial kimiko hori, likido (edo solido) puruaren funtzioz ematen da. Astunegi ez izateko, ez dira jarri $p_i$-ren eta $\mu_i^{\circ}$-ren goi-indizeak. Bada, i osagai minoritarioetara mugatuz (solutuak), $p_i$-ren balioa disoluzioaren kontzentrazioaren menpe dago, eta, orokorrean:

$$p_i = kontz._i^{L}\, p_i^*\, \gamma_i^{L} \tag{5.9}$$

eta kontzentrazioa definitzeko erabiltzen diren unitateen arabera, potentzial kimikoaren adierazpide desberdinak agertzen dira, erreferentzia-sistema desberdinak. Frakzio molarrarentzat erabiltzen den sinboloa, $x_i$, zalantzarik gabekoa den artean, bibliografian ez da gauza bera gertatzen molaritatearen kasuan, zeren eta kasu batzuetan $c_i$ edo $C_i$ moduan agertzen baita, eta beste batzuetan [i] moduan. Hemen eta datorren guztian, $c_i$ erabiliko da i espezie orokorraren kasurako, eta [i] erabiliko da espezie kimiko espezifikoen kontzentrazioak direnean, haien oreka-erlazioetan edo ekuazio zinetikoetan, aurreko kapituluetan erabili izan den moduan. Potentzial kimikoak honela adieraziko dira: edo frakzio molarren funtzioz, edo molaritateen funtzioz, edo molalitateen ($m_i$) funtzioz:

$$\mu_i^{L}(T,p,x_i) = \mu_i^{\dagger}(T,p) + RT\ln\gamma_i^{L}x_i^{L} \tag{5.10}$$

$$\mu_i^{L}(T,p,c_i) = \mu_i^{\dagger(c)}(T,p) + RT\ln\gamma_i^{L(c)}\frac{c_i^{L}}{c^{\dagger}} \tag{5.11}$$

$$\mu_i^{L}(T,p,m_i) = \mu_i^{\dagger(m)}(T,p) + RT\ln\gamma_i^{L(m)}\frac{m_i^{L}}{m^{\dagger}} \tag{5.12}$$

hiru aktibitate-koefiziente desberdinekin eta hiru potentzial kimiko estandarrekin. Egoera estandarrak dira egoera haiek non dagozkien aktibitate-koefizienteak $\rightarrow 1$ baitira. Frakzio molarren kasuan, egoera estandarra egoera hipotetiko bat da non konposatu puruak ($x_i^L = 1$) edukiko lukeen bapore-presioaren balioa Henry-ren legearen konstantearen berdina bailitzateke (gero aipatuko da lege hori). Egoera hipotetikoak, beste bi kasuetan, honela definitzen dira: egoera horietan solutuak ideal moduan jokatuko luke baldin kontzentrazio molarra $c_i^L = c^\dagger = 1$ molar balitz, edo, azkeneko kasuan, kontzentrazioa $m_i^L = m^\dagger = 1$ molal balitz.

### *5.3. AIRE-URA BANAKETA: HENRY-REN LEGEA*

Goiko paragrafoetan behatu ahal izan denez, eta zehatzago (5.3), (5.5), (5.6) eta (5.10)-(5.12) ekuazioetan, non i-ren potentzial kimiko desberdinak definitzen diren, azken horiek soilik balio erlatiboak har ditzakete erreferentzia-egoera batekiko. Hori dela-eta, askoz komenigarriagoa da oreka-baldintza magnitude absolutu baten funtzioz adieraztea, hots, fugazitatearen funtzioz, $f_i^j$, jadanik era ez-zuzen batean (5.3)-an aurkeztua, eta ondoko eran potentzial kimikoarekin erlazionatua:

$$\left(d\mu_i^j = RTd \ln f_i^j\right)_T \tag{5.13}$$

i konposatuaren fugazitatea, haren fugazitate-koefizientearen (aktibitate-koefizientearen) funtzio sinple batez adieraz daiteke, haren kontzentrazioaren funtzioz (frakzio molarra) eta erreferentzia-fugazitate baten funtzioz:

$$f_i^j = \gamma_i^j x_i^j f_i^{j,\circ} \tag{5.14}$$

Magnitude berrien funtzioz, oreka-baldintza, (5.1), honela geratuko da:

$$f_i^\alpha(T,p,kontz._i^\alpha) = f_i^\beta(T,p,kontz._i^\beta) = f_i^\gamma(T,p,kontz._i^\gamma) = \ldots \tag{5.15}$$

eta bi faseren kasurako, (5.14) kontuan hartuta:

$$\gamma_i^\alpha x_i^\alpha f_i^{\alpha,\circ} = \gamma_i^\beta x_i^\beta f_i^{\beta,\circ} \tag{5.16}$$

Adierazpen horrek erlazionatzen ditu, interfaze baten bi aldeetan, i konposatuak dituen oreka-kontzentrazioak.

Atalaren hasieran aipatu zen moduan, gure ingurugiroko fase ohikoenak airea, ura, lurzorua, biota... dira. Aire $\leftrightarrow$ ura orekekin hasiz, eta faseok desberdintzeko ohikoa den nomenklatura bat kontuan hartuta, zera egingo da hemendik aurrera: A goi-indizea erabiliko da airea izendatzeko, eta W goi-indizea ura izendatzeko (ura = water, ingelesez). Beste fase batzuen siglak bere garaian adieraziko dira. Beraz, airean eta uretan banatzen den i kontaminatzaile baten kasurako, (5.15) oreka-baldintza honela geratuko da:

$$f_i^A(T, p, x_i^A) = f_i^W(T, p, x_i^W) \tag{5.17}$$

Atmosferako presioetan, airearen i osagaiak gas idealaren moduan jokatzen duela suposa daiteke, eta horregatik haren fugazitatea haren presio partzialari hurbil dakioke:

$$f_i^A(T, p, x_i^A) = p_i^A = x_i^A p \tag{5.18}$$

eta $f_i^W$-ren balioa era esplizituan jarriz, (5.17)-rako zera lortzen da:

$$p_i^A = x_i^A p = x_i^W \gamma_i^W f_i^\circ = x_i^W \gamma_i^W p_i^* \tag{5.19}$$

non i osagai likido puruaren fugazitatea, $T$ tenperaturan, bere bapore-presioaz ordezkatu baita. Halaber, kontaminatzaileen atmosferako kontzentrazioak (edo uretakoak) oso txikiak dira, eta, beraz, $x_i^W \to 0$ denez, aktibitate-koefizientearen balioa diluzio infinituko baliora hurbildu ahal izango da: $\gamma_i^{W(xi \to 0)} = \gamma_i^{W,0}$. Edo, beste era batera esanda, eta kontuan hartuta ezen $\gamma_i^{W,0}$ eta $p_i^*$ konstanteak direla, goiko adierazpena honela geratzen da:

$$p_i^A = \gamma_i^{W,0} p_i^* x_i^W = H_i^W x_i^W \tag{5.20}$$

Adierazpen hori, Henry-ren lege izenaz ezagutzen da, eta zera adierazten du: i osagaiaren bapore-presioa, osagai horrek fase likidoan duen kontzentrazioarekiko proportzionala dela, edo, beste irakurketa batean, i osagaiaren disolbagarritasuna, disolbatzaile jakin batean, eta $T$ tenperaturan, haren presio partzialaren zuzenki proportzionala dela (gure kasu honetan, airean duen presio partzialarena), eta $H_i^W$, Henry-ren konstantea da, tenperaturaren eta disolbatzailearen funtzioa dena (gure kasu honetan, ura, eta horregatik W goi-indizea, zeina hemendik aurrera, erraztasunagatik, omititu egingo baita). Horrela, espezie batek atmosferan duen kontzentrazioa ezaguna bada, eta haren Henry-ren konstantea jakinda, posible da, (5.20) ekuazioaren bidez, haren oreka-kontzentrazioa uretan determinatzea. Baldin (5.20) ekuazioan $x_i^W$-ren ordez, $c_i^W$ erabiltzen bada, Henry-ren legea adierazteko beste modu bat lortzen da:

$$p_i^A = H_i' c_i^W \tag{5.21}$$

eta orain Henry-ren konstante berriak dimentsio desberdinak izango ditu. Henry-ren legea aplikatzeko unean, kontuan hartu behar da konstantea zein dimentsiotan datorren, zeren $H$ haren nazioarteko sinboloa baita, eta batzuetan ez da era esplizituan ematen $H_i$-ren eta $H_i$'-ren arteko desberdintasuna; edo, jadanik esan den

moduan, legea irakurtzeko bi bide egonik, bata (5.20)-k edo (5.21)-ek emandakoa, eta bestea osagai batek uretan duen disolbagarritasunaren eta hark airean duen presio partzialaren arteko proportzionaltasunaren bidez adierazia:

$$c_{\mathrm{i}}^{W} = H_{\mathrm{i}} p_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}} \qquad (5.22)$$

non, ikusten denez, sinbolo berbera erabiltzen baita, $H_{\mathrm{i}}$, proportzionaltasun-konstantearentzat. Ondoko taulan ematen dira hainbat espezie atmosferiko interesdunen Henry-ren konstanteak, uretan.

**5.1. taula. Zenbait espezie atmosferikoren Henry-ren konstanteak, uretan, eta 25 °C-an.**

| i espezie gaseosoa | $H_{\mathrm{i}}$, mol $L^{-1}$ $atm^{-1}$ | i espezie iraunkorrak[b] | $H_{\mathrm{i}}$, mol $L^{-1}$ $atm^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | $6{,}52\times10^{-4}$ [a] | 1-CDD | 16,11 |
| $O_2$ | $1{,}27\times10^{-3}$ [a] | oktoCDD | 148,1 |
| $CH_4$ | $1{,}41\times10^{-3}$ [a] | 2,8-CDF | 15,89 |
| $NO_2$ | $1{,}2\times10^{-2}$ [a] | oktoCDF | 530 |
| $O_3$ | $1{,}03\times10^{-2}$ [a] | 2-CB | 3,4 |
| $CO_2$ | $3{,}38\times10^{-2}$ [a] | 2,3,4-triCB | 4,4 |
| $SO_2$ | 1,36 [a] | dekaCB | 9,2 |
| PAN | 2,8 [a] | Naftaleno | 2,2 |
| $OH^{\bullet}$ | 39 [a] | Fenantreno | 25 |
| $NH_3$ | 60,2 [a] | Bentzo[a]pireno | $2{,}2\times10^{3}$ |
| $HO_2^{\bullet}$ | 690 [a] | DDT | 43 |
| $H_2O_2$ | $8{,}44\times10^{4}$ [a] | Dieldrin | 90 |
| $HNO_3$ | $2{,}1\times10^{5}$ | Lindano | 780 |

[a]NASA, 17. Ebal.; [b] Adibide konkretuak: dibentzo-*p*-dioxina polikloratuak (CDD = klorodibentzo-*p*-dioxina); dibentzofurano polikloratuak (CDF = klorodibentzofurano); bifenilo polikloratuak (CB = klorobifenilo); hidrokarburo poliaromatikoak; eta pestizida kloratuak.

Izatez, Henry-ren konstantea banaketa-koefiziente bat da; horretaz konturatzeko nahikoa da (5.21) formulan, $p_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}$-ren ordez $c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}$-ren adierazpidea jartzea, zehatzago, $p_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}} RT$ erlazioaren bidez lortzen dena, eta horrela banaketa-koefizientea lortzen da, kontzentrazio molarren funtzioz:

$$K_{\mathrm{AW,i}}^{(c)} \equiv \frac{c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}}{c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}} = \frac{H_{\mathrm{i}}^{'}}{RT}$$

Era berean, kontuan hartuta ezen (5.20)-an $p_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}} = x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}} p$ dela, banaketa-koefizientea frakzio molarren funtzioz honela geratzen da:

$$K_{\mathrm{AW,i}}^{(x)} \equiv \frac{x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}}{x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}} = \frac{H_{\mathrm{i}}}{p} \tag{5.23}$$

Hemendik aurrera egingo den guztian, banaketa-koefizientea, kontzentrazio molarren eskalakora mugatuko da, eta, beraz, (*c*) goi-indizea omititu egingo da; horrela, bada, i-ren banaketa-koefizientea, airean eta uretan, honela geratuko da:

$$K_{\mathrm{AW,i}} \equiv \frac{c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}}{c_{\mathrm{i}}^{W}} = \frac{H_{\mathrm{i}}^{'}}{RT} \tag{5.24}$$

Beraz, i konposatu baten Henry-ren konstantea ezaguna denean, posible da haren airearen eta uraren arteko banaketa-koefizientea lortzea. Kontaminatzaile ez oso lurrunkorrentzat, edo/eta uretan oso gutxi disolbatzen direnentzat, ez da izaten, batzuetan, haien Henry-ren konstanterik. Kasu horietan, banaketa-koefizienteak determinatzeko, ondoko adierazpidetik abiatzen da, (5.20)-an behatzen den moduan:

$$H_{\mathrm{i}} = \gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W},0} p_{\mathrm{i}}^{*}$$

eta banaketa-koefizientea ebaluatu ahal izango da i-ren aktibitate-koefizientetik, diluzio infinituan, abiatuta, eta haren bapore-presiotik (likido purua), *T* tenperaturan. $\gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W},0}$-ren determinazioa egiteko, i-ren disolbagarritasuna uretan determinatzen da: i puruaren lagin likido bat urarekin kontaktuan jartzen da, eta orekan ur-fasean i-k duen kontzentrazioa determinatzen da. Ur-fasean, behin oreka lortu eta gero, i-ren kontzentrazioa $x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}$ izango da, eta haren aktibitate-koefizientea, praktikan, $\gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W},0}$ izango da; bestalde, i-ren aktibitatea, bere fase puruan, praktikan 1 izango da, zeren, uretan oso gutxi disolbatzen denez, ur hartan oso gutxi disolbatuko baita, eta $x_{\mathrm{i}}^{*} \approx 1$; horrela:

$$\gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W},0} x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}} \approx 1 \quad \text{eta} \quad \gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W},0} = \frac{1}{x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}} \tag{5.25}$$

Komenigarria da zera zehaztea: banaketa-koefizientea oreka-konstante bat da, eta, beste edozein oreka-konstanteren moduan, *K*, hertsiki, aktibitateen (fugazitateen) funtzioz definituta etorriko da:

$$K = \prod_{\mathrm{i}} a_{\mathrm{i}}^{\nu_{\mathrm{i}}} \quad ; \quad K_{\mathrm{AW,i}} = \frac{a_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}}{a_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}} \tag{5.26}$$

nahiz eta gorago, arrazoi praktikoengatik, oreka-konstanteak molaritateen eta frakzio molarren funtzioz erabili izan diren (molaritateak, determinazio analitikoen bidez, magnitude eskuragarriak dira).

### *5.4. AIRE-AEROSOLAK BANAKETA*

Aerosolen (partikulen) presentziak atmosferan zera ekartzen du: kontaminatzaile iraunkor batzuk fase atmosferikoaren eta partikulen fasearen artean banatzea; horrek eragiten du, esaterako, haien jalkitze-abiaduren gainean, zeren eta kontribuzio hezea eta lehorra egongo baitira; kontaminatzaile horiek ur-sistemetara iristeko dituzten bideak modifikatuko dira ere; eta, gainera, kontaminatzaile horiek heldu ahal izango dira beren iturrietatik oso urrun dauden ekosistemetara, hala nola polarretara. Kontaminatzaile jakin batek aerosolekin dituen lotze-mekanismoak kontaminatzailearen eta aerosolaren ezaugarri fisiko-kimikoen menpean daude eta gerta daiteke adsortzioz, absortzioz edo bion konbinazio batez; hau da gaur eguneko ikerketa-eremu oso aktibo bat, helburua banaketaren magnitudea eta kontaminatzailaren eta partikulen ezaugarriak erlazionatzea izanik. Ez da hori gure helburua une honetan, baizik eta finkatzea banaketaren aspektu formalak, eta agerraraztea bibliografian adierazi ohi diren magnitudeen terminoetan. Izan ere, nahikoa izan zitekeen W goi-indizea (urarena) P goi-indizeaz (partikulena) ordezkatzea eta gorago deduzitu diren adierazpen berberak aplikatzea banaketa-koefizienteak definitzeko eta haien erlazioak Henry-ren konstanteekin edo aktibitate-koefizienteekin eta i likidoaren bapore-presioarekin. Hala ere, gaiaren gaineko bibliografian sinbologia espezifiko bat garatu da, kontuan hartu behar dena. Baldin i kontaminatzailearen oreka-kontzentrazioa, aire-fasean, $c_i^A$ bada, eta partikula-fasean, $c_i^P$ bada, eta partikulen dentsitatea $\rho_P$ bada, orduan kontaminatzailearen kontzentrazioa, mol/kg-tan adierazita, hau izango da: $c_i^P/\rho_P$. Era berean, aire-laginean dauden partikulen kontzentrazioa haren bolumen-frakzioaren bidez, $V_P$, adierazten bada, i-ren kontzentrazioa, magnitude horren funtzioz, hau izango da: $c_i^P\ V_P$ (mol·L$^{-1}$ aire). Eskuarki, i-ren kontzentrazioak gas-fasean (gaiarekin erlazionatutako bibliografian, A) eta partikula-fasean (bibliografia berean, F), ng·m$^{-3}$ aire-tan adierazten dira, eta $c_i^A$-rekin eta $c_i^P$-rekin honela erlazionatzen dira:

$$\begin{aligned} A &= 10^{12} c_i^A M_i \\ F &= 10^{12} c_i^P V_P M_i \end{aligned} \qquad (5.27)$$

non $M_i$, i-ren masa molarra baita (g·mol$^{-1}$). Baldin eta i-ren kontzentrazioak bi faseetan txikiak badira —espero daitekeena, bestalde—, haien aktibitate-koefizienteak unitatearen hurbilak izango dira (erreferentzia-sistema bera erabiliz) eta banaketa-koefiziente adimentsionala, kontzentrazio molarren funtzioz, ondoko zatidura hau izango da: $c_i^A/c_i^P$, edo/eta beste hau, masa-kontzentrazioen funtzioz: A/F. Ez da hori banaketa adierazteko bibliografian erabili ohi den erlazioa, baizik eta honela definitutako beste magnitude hau:

$$K_{\mathrm{PA,i}} \equiv \frac{\mathrm{F/PET}}{\mathrm{A}} \tag{5.28}$$

non PET (partikula esekien totala), aire-lagin batean dauden partikulen kontzentrazioa adierazteko ohiko magnitudea baita, unitateak $\mu g \cdot m^{-3}$ dira, eta horrela $K_{\mathrm{PA,\,i}}$-ren unitateak hauek dira: $|K_{\mathrm{PA,\,i}}|$ = $m^3$ aire/$\mu$g partikula, eta $c_i^{\mathrm{P}}/c_i^{\mathrm{A}}$ adimentsionalarekin honela erlazionatzen da:

$$K_{\mathrm{PA,i}} = 10^{-9} \frac{c_i^{\mathrm{P}}}{c_i^{\mathrm{A}}} \frac{1}{\rho_{\mathrm{P}}} \tag{5.29}$$

Baldin eta goiko adierazpen hori $x_i^{\mathrm{P}}/x_i^{\mathrm{A}}$ erlazioaz biderkatzen eta zatitzen bada, eta (5.19)-ren analogoa kontuan hartuz, zera lortzen da:

$$K_{\mathrm{PA,i}} = 10^{-9} \frac{\left(c_i^{\mathrm{P}} / x_i^{\mathrm{P}}\right)}{\left(c_i^{\mathrm{A}} / x_i^{\mathrm{A}}\right)} \frac{p}{\gamma_i^{\mathrm{P}} p_i^*} \frac{1}{\rho_{\mathrm{P}}} \approx \frac{10^{-6} RT}{\mathrm{M_P} \gamma_i^{\mathrm{P}} p_i^*} \tag{5.30}$$

Adierazpen horretan banaketa-koefizientearekin erlazionatzen dira i-k partikuletan duen aktibitate-koefizientea eta i likidoaren bapore-presioa $T$ tenperaturan. Adierazpen berean, $R$ = 8,314 $Pa \cdot m^{-3} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; $M_p$, partikulak osatzen dituen materialaren batez besteko masa molekularra da; eta $T$, tenperatura absolutua. Komenigarria da azpimarratzea ezen hemen erabiltzen den $K_{\mathrm{PA,\,i}}$ sinboloak ez duela adierazten i-ren kontzentrazio molarren arteko erlazioa, zentzu hertsian izan beharko zuen moduan, baizik eta kontzentrazioak adierazteko ohiko formen, A eta F, arteko erlazioa. Zertan esanik ez dago ezen $K_{\mathrm{PA,\,i}}$ termodinamiko hertsiaren eta hemen adierazitakoaren (ingurugiroaren bibliografian sigla horiekin erabilia) arteko erlazioa erraza dela ikustea (5.29)-an.

### *5.5. BESTE SISTEMA BIFASIKO BATZUK*

i) Ura-biota banaketa:

Kasu honetan i kontaminatzailea agertzen da uretako organismoek irensten duten uretan (elikatzean, arnasterakoan). Oreka-baldintza aplikatuz, (5.19)-ren bidez, eta haren analogoa biotarentzat (goi-indizea, B):

$$x_i^{\mathrm{W}} \gamma_i^{\mathrm{W}} p_i^* = x_i^{\mathrm{B}} \gamma_i^{\mathrm{B}} p_i^*$$

posible da lortzea banaketa-koefizientearen erlazio bat, frakzio molarren funtzioz. Ohiko formaren arabera definitzen denean, molaritateen arabera:

$$K_{\mathrm{BW,i}} \equiv \frac{c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{B}}}{c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}} = \frac{c^{\mathrm{B}} x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{B}}}{c^{\mathrm{W}} x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}} = \frac{c^{\mathrm{B}} \gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}}{c^{\mathrm{W}} \gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{B}}} \tag{5.31}$$

banaketa-koefizientea $c^{\mathrm{B}}$-ren eta $c^{\mathrm{W}}$-ren funtzioz adierazita dator, hots, biotaren eta uraren kontzentrazio molar totalen funtzioz eta konposatuak bi faseotan dituen aktibitate-koefizienteen funtzioz. Baldin eta kontaminatzailearen kontzentrazioa txikia bada —eta hori ohi da kasua interesa duten kontaminatzaileetan—, orduan, $x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}} \to 0$ eta $x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{P}} \to 0$, eta $K_{\mathrm{BW,\,i}}$-n agertzen diren aktibitate-koefizientak diluzio infinituan dituzten balioetara hurbil daitezke, eta goiko erlazio hori honela geratuko da:

$$K_{\mathrm{BW,i}} \approx \frac{c^{\mathrm{B}} \gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W,0}}}{c^{\mathrm{W}} \gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{B,0}}} \tag{5.32}$$

Jadanik erakutsia izan da, (5.25)-en garapena egitean, nola determina daitekeen $\gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W,0}}$, baina ez da hain agerikoa $\gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{B,0}}$-ren determinazio analogo bat, eta beste magnitude batzuekin dituen erlazioez baliatu behar da hori lortzeko, aurrerago adieraziko den moduan.

ii) Beste sistema bifasikoetara orokortuz.

(5.31)-n, B jartzen duen tokian urarekin kontaktuan dagoen beste edozein fase adierazten duen nomenklatura jarriz, hala nola lurzorua (ur-sistemaren hondoa) edo sedimentuak (ur-sistemarenak, finkatuak zein esekiduran), lortuko da bi faseen arteko banaketa-koefizientea definitzen duen adierazpena. Zehatzago, baldin S erabiltzen bada sedimentuak edo zorua definitzeko, banaketa-koefizientea(k), $K_{\mathrm{SW,i}}$, honela etorriko dira definituta:

$$K_{\mathrm{SW,i}} \equiv \frac{c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{S}}}{c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}} = \frac{c^{\mathrm{S}} x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{S}}}{c^{\mathrm{W}} x_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}} = \frac{c^{\mathrm{S}} \gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}}{c^{\mathrm{W}} \gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{S}}} \tag{5.33}$$

Airearen eta aerosolen arteko banaketan gertatu zen moduan, praktikan ez da ohikoa i kontaminatzaileak lurzoruan duen kontzentrazioaren definizioa molaritatearen bidez adieraztea, baizik eta beste unitate hauetan: i-ren mg-ak/laginaren kg-ak, eta haren kontzentrazioa uretan $\mathrm{mg \cdot L^{-1}}$-etan adierazten da. Banaketa-koefizientea, magnitude horien erlazio moduan definituta, $K'_{\mathrm{SW,i}}$, $K_{\mathrm{SW,i}}$-rekin honela erlazionatzen da:

$$K'_{SW,i} = \frac{\dfrac{\text{i, mg - tan}}{\text{lurzorua, kg - tan}}}{\dfrac{\text{i, mg - tan}}{\text{ura, L - tan}}} = \frac{\dfrac{\text{i, g - tan}}{(\text{lurzoruak, L - tan}/\rho_S)}}{\dfrac{\text{i, g - tan}}{\text{ura, L - tan}}} =$$

$$= \frac{\dfrac{(\text{i, g - tan}/M_i)}{(\text{lurzoruak, L - tan}/\rho_S)}}{\dfrac{(\text{i, g - tang}/M_i)}{\text{ura, L - tan}}} = \frac{c_i^S}{c_i^W}\frac{1}{\rho_S} = \frac{K_{SW,i}}{\rho_S} \qquad (5.34)$$

Metalen toxizitateak lurzoruetan dauzkan arrisku potentzialak direla-eta, 5.2. taulan ematen dira haietako batzuen $K'_{SW,i}$-ren balioak; balio horiek definitzen dute metalen proportzio higikorra eta, agian, bioerabilgarria. Behatu izan da ezen $K'_{SW,i}$-aren balioak ondoko hauen funtzio direla: pH-arena, materia organikoarena, $f_{MO}$, eta lurzoruan dagoen metalaren kantitate totalarena, $f_M$; funtzioak mota honetakoak dira: $\log K'_{SW,i} = a + b\ \text{pH} + c \log f_{MO} + d \log f_M$ (Sauvé *et al.,* 2000).

**5.2. taula. Zenbait metalen lurzoru/ura banaketa-koefizienteak[a].**

| Metala, i | $\log K'_{SW,i}$ | Metala, i | $\log K'_{SW,i}$ |
|---|---|---|---|
| As | 4,12 | Mo | 1,55 |
| B | 2,20 | Ni | 4,22 (1,13pH-5,83)[c] |
| Ba | 3,54 | Pb | 5,23 (1,99pH+0,42)[c] |
| Cd | 3,46 | Se | 4,64 |
| Cr | 4,17 | Sr | 2,14 |
| Cu | 3,68 (0,40pH+0,22)[b] | Zn | 4,07 (0,77pH-2,95)[c] |
| Hg | 3,95 | | |

[a] (Sauvé *et al.,* 2000); [b] (Lin *et al.,* 2004); [c] (Carlon *et al.,* 2003).

$\gamma^S_i$ delakoa berriro agertzen da $K_{SW,i}$-n edo $K'_{SW,i}$-n, eta, $\gamma^B_i$-rekin eta $\gamma^P_i$-rekin gertatzen zen moduan, ezin da esperimentalki lortu, eta beste magnitude batzuekin dituen erlazioetara jo beharko da, hurrengo atalean ikusiko den moduan.

## *5.6. OKTANOL-URA BANAKETA-KOEFIZIENTEA: KORRELAZIOAK BESTE BANAKETA-KOEFIZIENTEEKIN*

i) *n*-oktanol-ura banaketa-koefizientea.

Aurreko ataletan adierazi den moduan, aurkeztu diren banaketa-koefizienteetariko batzuk ezin dira esperimentalki determinatu; horregatik, haien

balioak behar badira, beharrezkoa da balio horiek estimatzea, hurbilki baino ez bada ere. Hori da, hain zuzen, konposatu organiko iraunkorren kasua, interakzionatzen baitute airean eta ibilbide akuatikoetan esekiduran dagoen materialarekin, eta haien absortzio-gradua, jeneralean eta interakzio espezifikoen gabezian, alderantziz proportzionala da uretan duten disolbagarritasunarekiko, hots, haien izaera hidrofobikoarekiko. *n*-oktanola (laburpena, O), konposatu organiko bat da, biotaren material lipidikoa eta partikuletan eta sedimentuetan presente dagoen material organikoa era egokian ihakindatzen duena, eta horregatik i konposatu baten banaketa-koefizientea *n*-oktanol-ura sistema bifasikoan haren izaera hidrofoboaren neurri egokia da. (5.33) adierazpenaren dedukzio paralelo batek ondoko adierazpena ematen du $K_{OW,i}$ banaketa-koefizientearentzat:

$$K_{OW,i} \equiv \frac{c_i^O}{c_i^W} = \frac{c^O \gamma_i^W}{c^W \gamma_i^O} \approx \frac{c^O \gamma_i^{W,0}}{c^W \gamma_i^{O,0}} \tag{5.35}$$

aktibitate-koefizenteen funtzioz, diluzio infinituan, baldin eta oreka lortzen bada i-ren kontzentrazio oso diluituetan.

$K_{OW,i}$-ren balioen multzoa oso zabala da, eta bibliografian topa daitezke makina bat kontaminatzailerentzako balioak, aurrerago erakutsiko den, eta eztabaidatuko den, moduan.

ii) $K_{OW,i}$-ren korrelazioak beste banaketa-koefizienteekiko.

Adierazi den moduan, *n*-oktanolak material lipidikoa ihakindatu nahi du, eta horregatik, printzipioz, $K_{BW,i} \approx K_{OW,i}$, baina biota formatzen duen material guztia lipidikoa ez denez, hori kontuan hartu beharko da, eta horrela (5.32) ekuazioan biotaren kontzentrazio totala, biota lipidikoarekin ordezkatu beharko da; zehatzago, $c^B$ faktorea, haren frakzio lipidikoaz, $f_B$, biderkatu beharko da, eta ondorioz:

$$K_{BW,i} = f_B K_{OW,i} \tag{5.36}$$

Adierazpen horrek lehen erlazioa ematen du koefiziente ez-neurgarri baten, $K_{BW,i}$, eta esperimentalki lortzeko modukoak diren magnitudeen, $f_B$ eta $K_{OW,i}$, artean.

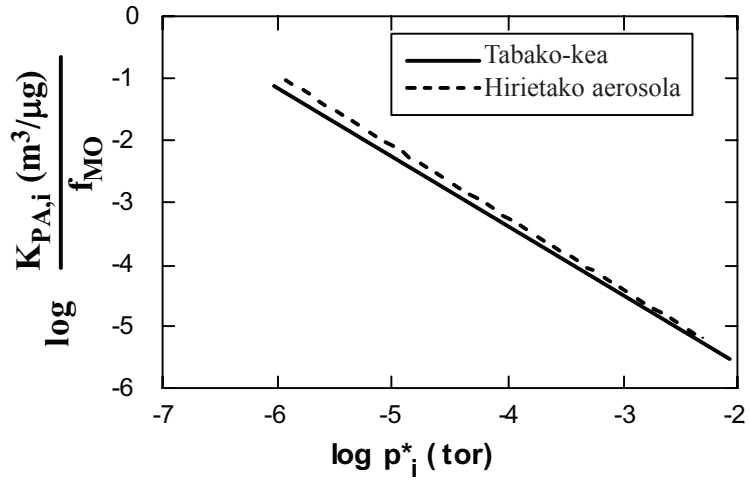
Zertxobait nekosoagoa da $K_{PA,i}$-ren eta $K_{OW,i}$-ren artean. Bere garaian adierazi zen moduan, bibliografia zientifikoan $K_{PA,i}$-rentzat erabilitako ohiko balioa, (5.29)-k definitzen duena da, zeina, (5.30)-en bidez, $\gamma_i^p$-rekin eta $p_i$*-rekin erlazionatzen baita. Goiko kasuan moduan, konposatu organikoek airearen eta atmosferako partikulen artean, interakzio espezifikoen absentzian (adsortzioa), nolako banaketa duten ebaluatu nahi denean, kontuan hartu beharko da i-k partikularekin duen interakzioa gertatuko dela i partikularen atal organikoaren gaineko adsortzioz, hots, haren material organikoaren frakzioaren gainean, $f_{MO}$ (MO = material organikoa). Hori kontuan hartuta, (5.30) ekuazioa honela geratuko da:

$$K_{\mathrm{PA,i}} \approx f_{\mathrm{MO}} \frac{10^{-6} RT}{\mathrm{M}_{\mathrm{MO}} \gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{MO}} p_{\mathrm{i}}^{*}} \tag{5.37}$$

non, orain, $\mathrm{M}_{\mathrm{MO}}$, partikularen materia organikoaren batez besteko masa molarra baita, eta $\gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{MO}}$, materia organikoan organikoak duen aktibitate-koefizientea. Emandako partikulen lagin batentzat, $f_{\mathrm{MO}}$ eta $\mathrm{M}_{\mathrm{MO}}$ konstanteak dira, eta suposatzen bada i kontaminatzaile desberdinek materia organikoan dituzten aktibitate-koefizienteak antzekoak direla (esan dezagun kontaminatzaileen kide-familia bat), emandako tenperatura batean, banaketa-koefizienteen eta i konposatuen (likidoak, $T$ tenperaturan) bapore-presioen arteko korrelazio bat lortuko da:

$$\log K_{\mathrm{PA,i}} = \log \frac{f_{\mathrm{MO}} 10^{-6} RT}{\mathrm{M}_{\mathrm{MO}} \gamma_{\mathrm{i}}^{\mathrm{MO}}} - \log p_{\mathrm{i}}^{*} \tag{5.38}$$

Hain zuzen, 5.2. irudian ematen dira Hidrokarburo Aromatiko Polinuklearren (HAP; hauek ingurugiroaren gainean dituzten eragin batzuk 11. kapituluan aztertuko dira) kontaminatzaile-familia batentzat, eta bi partikula moten gainean, lortutako korrelazioak: bata, hirietako aerosol tipikoaren lagin bat, eta bestea, inguruko tabakoaren kea; eta antzera behatu egin da korrelazio lineal onak daudela Konposatu Organiko Polikloratuen (KOP) beste familia batzuen kasuan, hala nola dibentzofuranoen eta dioxinen konposatu polikloratuak, non korrelazio-ekuazioa, hirietako aerosoletan, hau baita: $\log K_{\mathrm{PA,i}} = -6{,}0 - \log p_{\mathrm{i}}^{*}$ (Lohman *et al.,* 2000).




**5.2. irudia. $K_{\mathrm{PA,i}}$-ren eta $p_{\mathrm{i}}^{*}$-ren arteko korrelazioa (Pankow, 1999), egokitua.**

Baldin MOa (Materia Organikoa) *n*-oktanolez ordezkatzen bada, definitu ahal izango da *n*-oktanol-aire banaketa-koefiziente bat, ohiko eran definitua ((5.33) edo (5.35)), hau da, kontzentrazio molarren zatidura moduan, eta horrela deskribatu ahal izango da, esaterako, konposatuen adsortzioa lurzoruaren materia organikoan edo/eta landareenetan edo/eta itsasoko gainazaletako biopelikulan (mikrogeruza txiki bat). (5.30)-ean $K_{PA,i}$ deduzitzeko erabili den bidearen bide paralelo bat erabiliz, hona heltzen da:

$$K_{OA,i} = \frac{10^3 \rho_O RT}{M_O \gamma_i^O p_i^*}$$

non $\rho_O$ eta $M_O$, dentsitatea ($kg \cdot m^{-3}$) eta *n*-oktanolaren masa molarra diren. Ekuazio horretatik $p_i^*$ askatuz eta (5.38)-an ordezkatuz, $K_{PA,i}$-ren eta $K_{OA,i}$-ren arteko erlazioa lortuko da (gaiak elkartuz):

$$K_{PA,i} = 10^{-9} \frac{f_{MO} M_O}{M_{MO} \rho_O} K_{OA,i} \frac{\gamma_i^O}{\gamma_i^{MO}} \qquad (5.39)$$

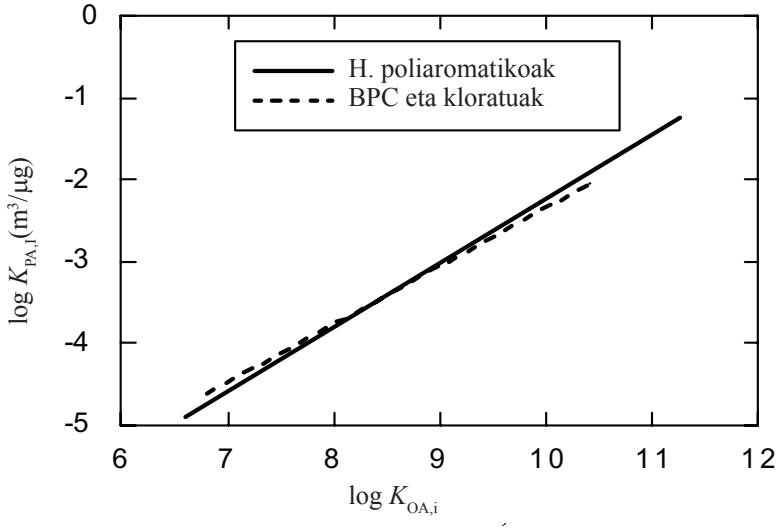
Emandako partikulen lagin batentzat, $f_{MO}$ eta $M_{MO}$ konstanteak dira, eta berdin $M_O$ eta $\rho_O$, eta horrela:

$$\log K_{PA,i} = \text{kte} + \log K_{OA,i} \qquad (5.40)$$

eta $\log K_{PA,i}$ vs $\log K_{OA,i}$ adierazpide batean zuzen bat lortu behar da, malda unitatea izanik, baldin eta kontsideratu diren kontaminatzaileentzat konstante mantentzen bada $\gamma_i^O$ / $\gamma_i^{MO}$ erlazioa, edo, hobe esanik, balioen erlazioa, diluzio infinituan: $\gamma_i^{O,0}$ / $\gamma_i^{MO,0}$. 5.3. irudian ematen dira Finizio eta kideen erregresio-zuzenak (Finizio *et al.,* 1999), adierazpen mota honetako makina bat datu esperimentalentzat, alde batetik HAPen kasurako, eta bestetik, PBCen eta intsektizida organokloratuentzat. Pankowek adierazten duenez (Pankow, 1999), probableagoa da konposatu desberdinek $\gamma_i^O$ / $\gamma_i^{MO}$ erlazioaren balio analogoak izatea, $\gamma_i^{MO}$-ren antzeko balioak izatea baino; edo, beste era batera esanda, $K_{PA,i}$-rekin korrelazio-parametro moduan hobestekoa da $K_{OA,i}$-ren erabilera $p_i^*$-rena baino, Falconer eta Harner-en lanak Chicagoko hiri-airean BPCentzat (bifenilo polikloratuak) eta NPCentzat (naftaleno polikloratuak) erakusten duen moduan, hauek izanik lortutako korrelazio-koefiziente altuko ekuazioak: $\log K_{PA,BPC} = -0{,}735 \log K_{OA,BPC} - 9{,}95$ eta $\log K_{PA,NPC} = -0{,}654 \log K_{OA,NPC} - 9{,}18$ (Falconer eta Harner, 2000). $K_{OA,i}$-ren determinazio esperimentala, kasu askotan, korapilatsua da, eta orduan, hura ebaluatzeko, $K_{OW,i}$-ren eta $K_{AW,i}$-ren datu bibliografikoak erabiltzen dira; datu bibliografiko horiek Henry-ren konstantetik abiatuta edo (5.24)-tik abiatuta lortzen dira:

$$\frac{K_{\mathrm{OW,i}}}{K_{\mathrm{AW,i}}} = \frac{(c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{O}}/c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}})}{(c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}/c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}})} = \frac{c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{O}}}{c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}} = K_{\mathrm{OA,i}} \tag{5.41}$$

Nahiz eta $K_{\mathrm{OA}}$-ren datu-base fidagarri bat finkatzeko unean, (5.41) eta (5.24) ekuazioen erabileraren gainean objekzioak jarri diren, Meylan eta Howard-ek, familia desberdinetako 310 konposaturekin demostratu dute ezen bai erabil daitezkeela $K_{\mathrm{OW}}$ eta $H$', beraiekin $K_{\mathrm{OA}}$-ren balioak prezisioz aurresateko (Meylan eta Howard, 2005), nahiz eta, HAPen propietate kimiko-fisikoen gaineko ikerketa exhaustibo batean adierazi izan den, (Ma *et al.,* 2010), $K_{\mathrm{OA}}$-ren estimazioa, $K_{\mathrm{OW}}$-tik eta $K_{\mathrm{AW}}$-tik abiatuta ez dela zuzena substantzia bortizki hidrofobikoen kasurako.




**5.3. irudia. $K_{\mathrm{PA,i}}$ – $K_{\mathrm{OA,i}}$ korrelazioak hidrokarburo aromatiko poliziklikoentzat (HAP) eta konposatu kloratuentzat (bifenilo polikloratuak (BPC), eta pestizida kloratuak).**

Esperimentalki lortezinak diren banaketa-koefiziente hauen eta $K_{\mathrm{OW,i}}$-ren arteko korrelazio-serie honekin amaitzeko, (5.39)-ren eta (5.40)-ren antzeko adierazpideak lortzen dira i-ren banaketa kontsideratzen denean, alde batetik uretan, eta bestetik, sedimentuetan edo esekiduran dauden partikuletan edo lurzoruan dagoen materia organikoaren (MO) artean; ez da hemen adierazpen horien dedukzioa aurkeztuko, eta esango da produktu organiko semilurrunkorrentzat ondoko korrelazioa, oso ona dena, erabiltzen dela:

$$\log K_{\mathrm{SW,i}} = -0.39 + \log(\rho_{\mathrm{S}} f_{\mathrm{MO}}) + \log K_{\mathrm{OW,i}} \tag{5.42}$$

non $\rho_S$ eta $f_{MO}$, dentsitatea eta lurzoruaren edo sedimentuaren edo esekiduran dagoen materialaren materia organikoaren frakzioa baitira, hurrenez hurren.

iii) $p_i^*$-ren eta $\gamma_i^{W,0}$-ren gainean

Goiko garapenetan, $p_i^*$-k, i konposatu likidoaren bapore-presioa, $T$ tenperaturan, adierazten zuen. Aplikazioko ohiko tenperaturetan (inguruko tenperaturak), interesa duten konposatu asko solidoak dira, eta horrek inplikatzen du $p_i^*$ izango litzatekeela likido puru azpihoztuaren bapore-presio hipotetikoa, eta hori Clausius-Clapeyron-en bidez ebalua daiteke:

$$\frac{d \ln p_i^*}{dt} = \frac{\Delta h_i^v}{RT^2} \tag{5.43}$$

edo solido kristalinoaren bapore-presioaren funtzioz ebalua daiteke, ondokoaren bitartez:

$$p_i^*(T) = p_i^{*,S}(T) e^{\frac{\Delta s_i^f (T_i^f - T)}{R \quad T}} \tag{5.44}$$

Adierazpen hori lortzen da Clapeyron-en ekuazioa S $\rightarrow$G eta L $\rightarrow$ G fase-aldaketei aplikatzen zaienean, non mantendu egin den $p_i^*$-ren ohiko nomenklatura, i likidoaren bapore-presioa adierazteko, eta solido puruaren bapore-presioa adierazteko, azken horretan S goi-indizea erabili da. Aurreko adierazpideetako $\Delta h_i^v$, baporizazioko entalpia molarra da; $\Delta s_i^f$-a, fusioko entropia molarra; eta $T_i^f$, i-ren fusio-tenperatura. Fusio-entropiaren aldaketaren tartea, 2 e.u./mol (atomoentzat) eta 30 e.u./mol (kate luzeentzat) artean dago. Hemen aztertzen ari garen konposatuentzat, hau da, konposatu organiko semilurrunkorrentzat, hala nola HAPak eta BPCak, balio batez beste enpiriko bat erabil daiteke: 13,5 e.u./mol, eta horrekin ondoko adierazpide hurbildua lortzen da solido kristalinoaren bapore-presioaren eta likido azpihoztuaren bapore-presioaren artean:

$$p_i^*(T) = p_i^{*,S}(T) e^{6{,}8\frac{(T_i^f - T)}{T}} \tag{5.45}$$

$\gamma_i^{W,0}$-ri dagokionez, i konposatua likidoa denean $T$ tenperaturan, saturazio-kontzentrazioarekin erlazionatzen da (5.25)-en bitartez. i konposatua solidoa denean $T$ tenperaturan, $\gamma_i^{W,0}$-ren balioa, i solidoaren disolbagarritasunarekin erlazionatzen da, zeina $x_i^W$-ren bidez adieraziko baita ondoko adierazpenaren bidez:

$$\ln \gamma_i^{W,0} = -\ln x_i^W - \frac{\Delta h_i^f}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^f}\right) \tag{5.46}$$

non $\Delta h_i^f$, i konposatuaren fusio-entalpia baita.

### *5.7. ADSORTZIOA: JUNGE-PANKOW EKUAZIOA*

Banaketa-koefiziente desberdinen definizioak ematerakoan, eta haien arteko erlazioak deduzitzerakoan, goiko garapen guztian suposatu egin da banaketa absortzio-prozesuen kausaz gertatzen zela. Hala ere, hainbat egoeratan, eta zehatzago aire eta aerosolen arteko banaketaren kasuan (eta azken horien konplexutasun handiarekin, jatorriaren arabera eta historiaren arabera, 2. kapituluan aztertu zen moduan), agertu egin daitezke i espeziearen eta partikulen gainazalen toki aktiboen artean interakzio espezifikoak. Jakina denez, adsortzioa geruza monomolekular batera murrizten denean, Langmuir-ek bere isoterma famatua deduzitu zuen:

$$m_{\mathrm{i}} = m_{\mathrm{i}}^{\bullet} \frac{bp_{\mathrm{i}}}{1 + bp_{\mathrm{i}}} \tag{5.47}$$

non $m_{\mathrm{i}}$, i konposatu gaseosoaren masa adsorbitua baita, adsorbatzailearen masa-unitateko, i-ren presio partziala $p_{\mathrm{i}}$ denean (hertsiki, $m_{\mathrm{i}}^{\mathrm{S}}$ eta $m_{\mathrm{i}}^{\mathrm{G}}$ idatzi beharko zen); $m_{\mathrm{i}}^{\bullet}$ zera izango litzateke: adsorbatzailearen masa-unitatea estaliko lukeen geruza monomolekularraren masa; eta $b$, konstante bat da. Presioa baxua denean, $1 > bp_{\mathrm{i}}$, (5.47) adierazpena honela geratzen da: $m_{\mathrm{i}} = m_{\mathrm{i}}^{\bullet}\, bp_{\mathrm{i}}$, eta hori, Henry-ren legearekin ados dago. Adsortzioa ez bada geruza bakar batera mugatzen, beste isoterma batzuk lortzen dira. Erabilienetariko bat, Brunauer-Emmett-Teller taldeak deduzitutakoa da, haren ekuazioa hau izanik:

$$m_{\mathrm{i}} = m_{\mathrm{i}}^{\bullet} \frac{B(p_{\mathrm{i}} / p_{\mathrm{i}}^{*})}{[1 - (p_{\mathrm{i}} / p_{\mathrm{i}}^{*})][1 + (B-1)(p_{\mathrm{i}} / p_{\mathrm{i}}^{*})]} \tag{5.48}$$

Isoterma hori, BET isoterma moduan ezagutzen da, non $B$, konstante bat baita, eta $p_{\mathrm{i}}^{*}$, i likido puruaren bapore-presioaren ohiko sinboloa, $T$ tenperaturan. $B$ konstante enpirikoa lehen geruzaren adsortzio-beroarekin ($\Delta h_{\mathrm{i}}^{\mathrm{ad,1}}$) eta kondentsazio-ko bero sorrarekin ($-\Delta h_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}}$) erlazionatzen da:

$$B \approx \exp\left( \frac{\Delta h_{\mathrm{i}}^{\mathrm{ad,1}} + \Delta h_{\mathrm{i}}^{\mathrm{f}}}{RT} \right)$$

Baldin $p_{\mathrm{i}} << p_{\mathrm{i}}^{*}$ bada, orduan (5.48) honela geratzen da:

$$m_{\mathrm{i}} = \frac{m_{\mathrm{i}}^{\bullet} B\, p_{\mathrm{i}}}{p_{\mathrm{i}}^{*}} \tag{5.49}$$

eta baldin $p_{\mathrm{i}}$ adierazten bada i-k fase gaseosoan duen dentsitatearen funtzioz:

$$m_{\mathrm{i}} = \frac{m_{\mathrm{l}}^{\bullet} B \rho_{\mathrm{i}} RT}{M_{\mathrm{i}} p_{\mathrm{i}}^{*}} \tag{5.50}$$

Bi adierazpen horiek duten funtzionalitatea Henry-ren legearen analogoa da. Baldin bolumen-unitatea duen sistema baten aerosolaren masa totala $m^{\mathrm{P}}$ bada, i-ren masa-frakzioa aerosol-fasean, $\Phi_{\mathrm{i}}^{\mathrm{P}}$, honela etorriko da:

$$\Phi_{\mathrm{i}}^{\mathrm{P}} = \frac{C\theta}{C\theta + p_{\mathrm{i}}^{*}} \tag{5.51}$$

non $\theta$, bolumen-unitatean dauden partikulen gainazalaren azalera baita ($cm^2$ partikula/$cm^3$ aire), eta $C$, konstante bat: $C = m_{\mathrm{i}}^{\bullet} BRT/\mathrm{M}_{\mathrm{l}} S_{\mathrm{es}}$, i konposatuaren baporizazio-entalpiarekin erlazionatuta, eta halaber, aerosolaren gainazaleko propietateekin. Zehazki, banaketa-koefizientea, erabili den ohiko forman adierazten denean, hots, (5.29) ekuazioaren bidez, orduan $K_{\mathrm{PA,i}}$, adsorbatzailearen eta i adsorbatuaren ezaugarriekin honela erlazionatzen da:

$$K_{\mathrm{PA,i}} = \frac{NS_{\mathrm{es}} T\, e^{-\frac{(\Delta h_{\mathrm{i}}^{\mathrm{v}} + \Delta h_{\mathrm{i}}^{\mathrm{ad,l}})}{RT}}}{1600\, p_{\mathrm{i}}^{*}} \tag{5.52}$$

non $N$, adsortzio-guneen gainazal-kontzentrazioa baita (guneak/$cm^2$); $S_{\mathrm{es}}$, aerosolaren gainazal espezifikoa ($m^2$/g), eta geratzen diren beste sinboloek ohiko esangura dute. Goiko ekuazio hori, bibliografia espezializatuan, Junge-Pankow-en adsortziozko banaketaren eredu moduan ezagutzen da (Pankow, 1987). $T$ tenperatura jakin batean, partikulen lagin batentzat, $N$ eta $S_{\mathrm{es}}$ konstanteak dira, eta konposatu-familia baten barruan espero daiteke ezen (5.52) adierazpenaren esponentzialaren balioan diferentzia handirik ez agertzea; horrela, i konposatuen banaketa-koefizienteen eta bapore-presioen (likidoak, $T$ tenperaturan) artean korrelazio bat agertuko da:

$$\log K_{\mathrm{PA,i}} = \log \frac{NS_{\mathrm{es}} T e^{-\frac{(\Delta h_{\mathrm{i}}^{\mathrm{v}} + \Delta h_{\mathrm{i}}^{\mathrm{ad,i}})}{RT}}}{1600} - \log p_{\mathrm{i}}^{*} \tag{5.53}$$

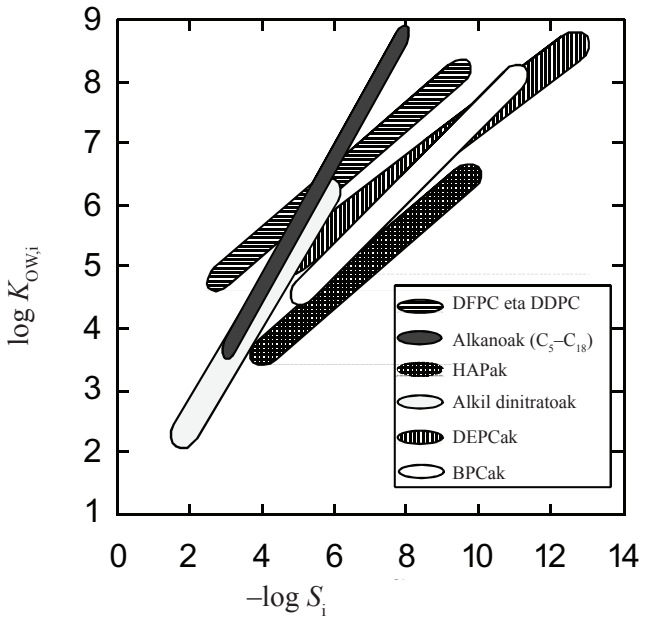
Adierazpen horrek duen funtzionalitatea (5.37)-ren analogoa da, eta horregatik, $\log K_{\mathrm{PA,i}}$ vs. $\log p_{\mathrm{i}}^{*}$ errepresentazio batek ez du lagunduko banaketaren erantzulea den mekanismo mota bereizten: absortzioa, adsortzioa edo biak. Oraintsu lortutako emaitzek, hala nola 5.2. irudian erakutsitakoak bezala, ematen dute ezen, ia esklusiboki material mineralez osatutako aerosoletan, non noski $f_{\mathrm{MO}}$ oso txikia baita, nagusi izan behar dutela adsortzio-prozesuek; eta, bestalde, absortzio-prozesuek nagusi izan behar dutela materia organikoaren eduki nabariak dituzten aerosoletan, hala nola aerosol urbanoak izan daitezkeen modukoetan.

Partikula/aire konpartimentuen arteko substantzien banaketaren gainean goian egindako kontsiderazioen ondorio gisan, irakurleak (Bidleman eta Harner, 2000) erreferentziara jo dezake, non banaketa horien estimazio-metodo desberdinen berrikuspen kritiko bat egiten baita, hainbat adsortzio-ereduren bidez: Junge-Pankow, Mackay, oktanol-aire koefizientea...

### *5.8. KONTAMINATZAILEEN EZAUGARRI KIMIKO-FISIKOETATIK ERATORTZEN DIREN INGURUMEN-INPLIKAZIOAK*

Kapitulu honetan zehar erakutsi izan denez, kontaminatzaile baten bapore-presioa eta uretako disolbagarritasuna dira haren banaketa markatzen dutenak ingurumen-konpartimentu desberdinen artean, baina hori izango da haren erreaktibitate kimikoa, edozein fasetan, nahiko motela denean eta baldintza estazionarioak lortzea ahalbidetzen duenean. $p_i$*-ri dagokionez, (5.20) ekuazioak erakusten duen moduan, $\gamma_i^{W,0}$-ren bidez, Henry-ren konstantearekin, $H_i$-rekin, erlazionatuta dago; konstante horrek fase atmosferikoaren eta sistema akuatikoen arteko banaketa definitzen du, edo harekin erlazionatuta dagoen $K_{AW,i}$. Baina, bestalde, $p_i$*-k definitzen du (ikus 5.2. irudia eta (5.38) ekuazioa) $K_{PA,i}$-ren magnitudea, hots, atmosferaren fase solidoaren (aerosolak) eta fase gaseosoaren arteko banaketa, edo, oro har, fase gaseosoaren eta partikula-fasearen artean (partikulak lurrekoak izan zein aerosolak izan), (5.47) eta (5.48) ekuazioek erakusten duten moduan, hau da, solido baten gainean gas baten adsortzioa definitzen duten ekuazioak. Konposatu organikoei dagokienez, baldin haien $p_i^* < 10^{-6}$ Pa bada, orduan partikula-fasean agertzen dira batez ere; baldin $p_i^* < 10^{-2}$ Pa bada, orduan batez ere fase gaseosoan agertzen dira, eta tarteko presioa dutenak, eskuarki Konposatu Organiko Semilurrunkor deituak (KOS), bi faseetan agertzen dira. $p_i$*-z gain, $H_i$ definitzen duen beste magnitude kimiko-fisikoa $\gamma_i^{W,0}$ da. Puntu honetara helduta, komenigarria dirudi iruzkin txiki bat egiteak kontaminatzaile iraunkor batzuek dituzten $\gamma_i^{W,0}$-ren balioen gainean, balio horiek harrigarriak baitira. 5.4. irudian ikusten denez, sarriak dira, uretako disolbagarritasunarentzat, $10^{-6}$-$10^{-8}$ mol·L$^{-1}$-eko balioak dibentzofurano polikloratuen artean (DFPC), dibentzo-*p*-dioxina polikloratuen artean (DDPC), HAPen artean eta pestizida kloratuen artrean, hala nola DDTan ($S = 6{,}5 \times 10^{-8}$ M) eta dieldrinan ($S = 4 \times 10^{-7}$ M). Horrek dakar, (5.25)-en arabera, $\gamma_i^{W,0}$-ren balioak $10^6$–$10^7$ ordenakoak edo are handiagoak izatea, eta horrek, (5.20)-aren arabera, azaltzen du konposatu horiek duten Henry-ren konstantearen balio altuak, nahiz eta lurrunkortasun eskasekoak izan. $\gamma_i^{W,0}$-ren balio altu batek adierazten du i konposatuaren eta uraren arteko inkonpatibilitate bortitza dagoela, hots, hidrofobizitate bortitza (urarekiko fobia), eta hori honetan gauzatuko da: konposatu horiek, ur-fasean, disolbagarritasun baxua izango dutela, jadanik iruzkindu den moduan, eta, aitzitik, afinitate altua izango dute inguru hidrofobikoekin, hots, inguru karbonodunekin. Substantzia organiko xenobiotikoen lipofizitatearen kuantifikazioa, jadanik aipatu zen moduan, *n*-oktanol/ura banaketa-koefizientearen bidez, $K_{OW,i}$, egiten da. Hain zuzen ere, 5.4. irudian behatzen den moduan, alderantzizko erlazio bat agertzen da, ondoko hauen artean: konposatu organiko ez-

polarrek uretan duten disolbagarritasuna, eta haien $K_{OW,i}$-ren balioak; erlazio horiek egiaztagarriak dira konposatu organikoen beste familia batzuentzat, hala nola alkohol alifatikoen familiarako deduzitu dena (58 alkohol, 1-butanoletik 1-oktadekanoleraino): $\log K_{OW,i} = 0{,}878\text{-}0{,}914 \log S_i$; $R^2 = 0{,}993$; familia hori test-familia moduan erabili izan da alkoholen propietate kimiko-fisiko zenbait ebaluatzeko, egitura-aktibitate erlazio kuantitatiboen bidez, non suposatzen baita ROH alkohol alifatikoaren propietateak ondoko hauen menpean daudela: a) talde alkiloa, R; b) OH taldea; c) R eta OH taldeen arteko interakzioa; molekulen deskriptoreen multzoa alkoholaren egituratik zuzenki deribatzen dira, grafikoen teoriaren arabera (Liu *et al.,* 2011). Bere aldetik, $K_{OW,i}$ delakoa, (5.36) ekuazioaren bidez, $K_{BW,i}$-rekin erlazionatzen da; (5.41)-en bidez, $K_{OA,i}$-rekin; eta (5.42)-ren bidez, $K_{SW,i}$-rekin. $K_{OW,i}$-ren erlazio horiek ikusita, eta material baten hidrofobizitatearen neurri bat dela ikusita, garrantzitsua da haren balioa aurresatea, eta hainbat metodo prediktibo erabili dira, gehienak ondoko hauetan oinarrituta: talde-kontribuzioak, egitura-aktibitate erlazio kuantitatiboak, sare neuronalak, simulazio molekularrak, edo/eta egoera-ekuazioen erabilera, zeren eta azken horiek $T$, $p$, $V$ eta $x_i$-ren arteko erlazioak definitzen baitituzte eta mota guztietako fase fluidoen arteko oreketan eta edozein propietate termofisikorekin erabil daitezke (Hsieh eta Lin, 2009).




**5.4. irudia. Oktanol/ura banaketa-koefizientearen eta uretako disolbagarritasunaren arteko korrelazioa, kontaminatzaile organikoen zenbait familiatarako.**

$K_{OW,i}$-ren balio altuek $K_{BW,i}$-ren balio altuak inplikatzen dituzte, eta horrek i-ren metatze preferentziala suposatzen du biota akuatikoan eta kontzeptu berri batera garamatza: *biometatze*aren kontzeptura, zehatzago 11. kapituluan ikusiko dena, non, banaketa-koefizienteetatik ondorioztatzen diren alde estatikoez gain —hemen ikusten direnak—, beste alde fisiologiko-dinamikoak azpimarratuko diren. Banaketa-koefizienteen erabileraren adibide batek lagunduko du kapitulu honetan aurkeztu diren kontzeptuen aplikagarritasuna argitzen. Hain zuzen, 5.1. adibidean tratatuko da banaketa-koefizienteen, eta kontaminatzaile batek —hain ezaguna eta hain laidoztatua den DDTa— dituen propietate kimiko-fisikoen arteko erlazioa.

### *5.1. adibidea*

*DDTaren presentziaren kalkulua ingurumen-konpartimentu desberdinetan.*

Laku batean (La Albufera, Valentzia, Espainia), DDTaren kontzentrazioa neurtu da, eta emaitza 1,0 ppb izan da. Jakin nahi da kontaminatzaile horrek zeintzuk kontzentrazio lortuko dituen ingurumen-konpartimentu desberdinetan, bada, kontuan hartzen bada haren erabilera debekatu zenetik hainbat urte pasatu direla, suposatu egin daiteke neurtutako kontzentrazio hori oreka-kontzentrazioa izango dela. DDTaren ezaugarri kimiko-fisikoak, 25 °C-an, hauek dira: $M_{DDT}$ = 354,5 g/mol; $p_{DDT}^{*} = 1{,}5 \times 10^{-4}$ Pa; $S_{DDT} = 6{,}5 \times 10^{-8}$ M; $H_{DDT} = 43\ \mathrm{M \cdot atm^{-1}}$; $\log K_{OW,DDT} = 6{,}2$.

*5.1a.- Kontzentrazioa airean*

Une bakoitzean kontzentrazioaren forma egokiena erabiltzeko, ondoko erlazioak kontuan hartu behar dira:

$$1\ \mathrm{ppb} = \frac{1{,}0\ \mathrm{g\ (DDT)} \times 10^{6}\ \frac{\mu\mathrm{g}}{\mathrm{g}}}{10^{9}\ \mathrm{g\ (ura)} \times 10^{-3}\ \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{g}}} = 1{,}0\ \frac{\mu\mathrm{g}}{\mathrm{L}} = \frac{1{,}0\ \mu\mathrm{g} \times 10^{-6}\ \frac{\mathrm{g}}{\mu\mathrm{g}} \times \frac{1}{354{,}5\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}}}{\mathrm{L}} = \frac{1}{3{,}545 \times 10^{8}}\ \mathrm{M}$$

(5.22)-ren bidez:

$$p^{\mathrm{A}}_{\mathrm{DDT}} = \frac{c^{\mathrm{W}}_{\mathrm{DDT}}}{H_{\mathrm{DDT}}} = \frac{\dfrac{1}{3{,}545\times10^{8}}\,\mathrm{M}}{43\,\mathrm{M\,atm^{-1}}} = \frac{1}{3{,}545\times10^{8}\times43}\,\mathrm{atm}$$

$$c^{\mathrm{A}}_{\mathrm{DDT}} = \frac{p^{\mathrm{A}}_{\mathrm{DDT}}}{RT} = \frac{\dfrac{1}{3{,}545\times10^{8}\times43}\,\mathrm{atm}}{0{,}082\,\dfrac{\mathrm{L\,atm}}{\mathrm{K\,mol}}\,298\,\mathrm{K}} = 2{,}68\times10^{-12}\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} =$$

$$= 2{,}68\times10^{-12}\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}\times354{,}5\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}\times10^{9}\,\frac{\mathrm{ng}}{\mathrm{g}} = 0{,}95\ \frac{\mathrm{ng}}{\mathrm{L}}$$

*5.1b.-Kontzentrazioa aerosolean, partikulen dentsitatea 2000 kg/m³*

$K_{\mathrm{PA,DDT}}$-ren bidez, (5.29) ekuazioan. $K_{\mathrm{PA,DDT}}$ determina zitekeen (5.30) edo (5.31)-ren bidez, baina $\gamma^{\mathrm{P}}_{\mathrm{DDT}}$ delakoa ez dago eskuragarri. $K_{\mathrm{OW,DDT}}$ eta $K_{\mathrm{AW,DDT}}$ eskuragarri egonda ($H_{\mathrm{DDT}}$-ren forma bat da: ikus (5.24)), posible da $K_{\mathrm{OA,DDT}}$ ebaluatzea, eta, 5.3. irudian ematen den $K_{\mathrm{PA,DDT}}$-rekin duen korrelazioaren bidez, azken banaketa-koefizientea ebalua daiteke. Zehatzago:

$$K_{\mathrm{OA,DDT}} = \frac{K_{\mathrm{OW,DDT}}}{K_{\mathrm{AW,DDT}}} = \frac{10^{6{,}2}}{\dfrac{1}{H_{\mathrm{DDT}}RT}} = \frac{10^{6{,}2}}{\dfrac{1}{43\times0{,}082\times298}} = \frac{10^{6{,}2}}{9{,}5\times10^{-4}} = 1{,}7\times10^{9}$$

$K_{\mathrm{OA,DDT}}$-ren balio honi, 5.3. irudian, $\log K_{\mathrm{PA,DDT}} = -2{,}8$ ($\mathrm{m^3/\mu g}$) balio hurbildua dagokio. (5.29) aplikatuz:

$c^{\mathrm{P}}_{\mathrm{DDT}} = 10^{9}\,K_{\mathrm{PA,DDT}}\,c^{\mathrm{A}}_{\mathrm{DDT}}\rho_{\mathrm{P}} = 10^{9}\times10^{-2{,}8}\times0{,}95\times2{,}0\times10^{3} = 3{,}0\times10^{9}$ ng/L

*5.1c.-Kontzentrazioa biotan, eduki lipidikoa, $f_B = 0{,}05$*

(5.31) erabiliz, eta (5.36) kontuan hartuta:

$$c^{\mathrm{B}}_{\mathrm{DDT}} = c^{\mathrm{W}}_{\mathrm{DDT}}K_{\mathrm{BW,DDT}} = c^{\mathrm{W}}_{\mathrm{DDT}}f_{\mathrm{B}}K_{\mathrm{OW,DDT}} = 10^{3}\,\frac{\mathrm{ng}}{\mathrm{L}}\,0{,}05\times10^{6{,}2} = 7{,}9\times10^{7}\,\frac{\mathrm{ng}}{\mathrm{L}}$$

*5.1d.- Kontzentrazioa sedimentu akuatikoetan, dentsitatea 1,5 kg/L-koa eta materia organikoaren edukia, % 5ekoa izanik*

(5.34)-ren bidez, eta (5.42) korrelazioa kontuan hartuta:

$$c_{\mathrm{DDT}}^{\mathrm{S}} = K_{\mathrm{SW,DDT}} c_{\mathrm{DDT}}^{\mathrm{W}} = 10^{-0,39} \rho_{\mathrm{S}} f_{\mathrm{MO}} K_{\mathrm{OW,DDT}} c_{\mathrm{DDT}}^{\mathrm{W}} =$$

$$= 10^{-0,39} \times 1,5 \times 0,05 \times 10^{6,2} \times 1,0 \times 10^{3} \frac{\mathrm{ng}}{\mathrm{L}} = 4,8 \times 10^{7} \frac{\mathrm{ng}}{\mathrm{L}}$$

*5.1e.- Laburpena, DDTaren oreka-kontzentrazioak, 25 °C-tan*

| Konpartimentua | Ura | Airea | Aerosola | Biota | Sedimentua |
|---|---|---|---|---|---|
| Kontz., ng/L | $1,0 \times 10^{3}$ | 0,95 | $3,0 \times 10^{9}$ | $7,9 \times 10^{7}$ | $4,8 \times 10^{7}$ |

Emaitzak autoazalkorrak dira, eta, erabilitako korrelazioetan dauden ziurgabetasunak gorabehera, taulako balioek ematen dituzte Kontaminatzaile Organiko Iraunkorren ohiko banaketa-erlazioak, zeintzuk, Wania-k adierazten duen moduan, uretan baino materia organikoan $10^{5}$ eta $10^{8}$ artean gehiago kontzentratzen diren, eta fase gaseosoan baino uretan 10 eta $10^{4}$ artean gehiago (Wania, 2000). Amaitzeko, 5.3 taulan ematen da kontaminatzaileen magnitude fisiko-kimikoen arteko korrelazioen laburpen bat, eta haien banaketa ingurugiro-konpartimentu handienen artean.

**5.3. taula. Kontaminatzaileen banaketa ingurumen-konpartimentuen artean[a].**

| Egoitza-lehentasuna | Airea $K_{\mathrm{AW,i}}$ | Ura $H_{\mathrm{i}}$ | Lurzorua, Sedimentua $K_{\mathrm{SW,i}}$ | Biota $K_{\mathrm{OW,i}}$ |
|---|---|---|---|---|
| Baxua | $< 10^{-2}$ | $< 10^{-3}$ | $< 1$ | $< 10^{3}$ |
| Ertaina | $10^{-2}$ - $10^{2}$ | $10^{-3}$ - 1 | 1 - $10^{3}$ | $10^{3}$ - $10^{5}$ |
| Altua | $> 10^{2}$ | $> 1$ | $> 10^{3}$ | $> 10^{5}$ |

[a] (Fisher eta Ballschmitter, 1998), birmoldatua.

Ingurumenarekin lotutako aldeez gain, banaketa-koefizienteak eguneroko aplikazioetan erabil daitezke, hurrengo adibideetan erakutsiko den moduan.

### *5.2a. adibidea*

*Pestizidaren kargaren aldaketa, lurraren (hezetasun-) egoerarekin.*

Pestizida bat aplikatzeko unean, garrantzitsua da karga kalkulatzea (hots, fumigatu behar den pestizida kantitatea gainazal jakin batean). Zehazki, karga egokiena izango da karga hura, zeinarekin saturazio-presioa lortzen baita, hots, karga kritikoa. Karga handiagoek ez dute pestizidaren inguruko presio partziala handiago egiten. Tenperatura jakin batean, karga lurraren baldintzen menpe dago.

Suposatuz pestizida fase gaseosoan lurraren gainazal solidoaren gainean adsorbatzen dela, baldin eta horren ur-edukia txikia bada, demagun % 5 baino txikiagoa dela, urak egiten duen gune aktiboen okupazioa inoratu ahal da eta, jadanik gorago esan den moduan, (5.47) ondoko adierazpenera hurbil daiteke: $m_i = m_i^{\bullet} b p_i$, Henry-ren legearekin ados. Kontzentrazio kritikoa, zoruan, lortuko da substantziaren presioa, airean, saturazio-presioa denean, zehatzago, $p_i = p_i^*$ denean, eta orduan:

$$m_{i,\text{crítica}} = m_i^{\bullet} b_i p_i^* \quad \text{(lur sikua, hezetasuna < \% 5)} \qquad \text{(a)}$$

Baldin lurraren hezetasuna handiagoa egiten bada, konpetentzia agertuko da solidoaren gune aktiboen gainean, i pestizidaren molekulen eta $H_2O$-aren molekulen artean, eta bi substantzia horien absorbatutako kantitateak honela adieraziko dira:

$$\frac{m_i}{m_i^{\bullet}} = \frac{b_i p_i}{1 + b_i p_i + b_{H_2O} p_{H_2O}}; \quad \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O}^{\bullet}} = \frac{b_{H_2O} p_{H_2O}}{1 + b_i p_i + b_{H_2O} p_{H_2O}}$$

eta erlazio honetara irits daiteke:

$$p_i = \frac{p_i^{\bullet}}{m_i^{\bullet}} = \frac{m_i / m_i^{\bullet}}{1 - \dfrac{m_i}{m_i^{\bullet}} - \dfrac{m_{H_2O}}{m_{H_2O}^{\bullet}}}$$

eta erlazio horretatik $m_{i,\text{kritikoa}}$ lor daiteke:

$$m_{i,\text{kritikoa}} = m_i^{\bullet} \frac{b_i}{1 + b_i} \left( 1 - \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O}^{\bullet}} \right) \quad \text{(lur hezea, hezetasuna, \% 5 eta \% 95 artean)} \qquad \text{(b)}$$

Ikusten denez, lurraren hezetasuna handiagoa egiten den heinean, intsektizidaren karga kritikoa gutxitu egiten da. Muga-kasua zera izango da, lursaila urpetua dagoen kasua (hezetasuna % 100). Hau guztiau hiru faseko sistema baten kasua da: airea/ura/lurzorua, eta intsektizida hiru faseen artean banatuko da. Pestizidaren oreka-kontzentrazioa, uretan, aire/ura sistemaren kasuan, Henry-ren legetik deduzitu ahal izango da, esaterako (5.21)-etik abiatuta; zehazki: $c_i^W = p_i / H_i'$. Ura/lurzoru kasurako, banaketa-koefizientea, $K_{SW,i}$, (5.32)-tik eta (5.33)-tik lortu ahal izango da: $c_i^W = \dfrac{m_i}{\tilde{n}_S K_{SW,i}'}$. Bi kontzentrazio horiek berdinduz, eta $m_i$, baldintza kritikoetan, askatuz:

$$m_{\text{i, kritikoa}} = \frac{K'_{\text{SW,i}}\, p_{\text{i}}^{*}}{H'_{\text{i}} \rho_{\text{S}}} \quad \text{(lursail urpetua)} \qquad \text{(c)}$$

(a), (b) eta (c) elkarrekin erkatuz, lursail bati aplikatu behar zaion karga kritikoa desberdina da hezetasun-baldintzaren arabera: gutxitu egiten da hezetasun-graduarekin.

### *5.2b.- adibidea*

*Akuiferoak ez kontaminatzeko pestizida egokienaren aukera.*

Plubiometria eskaseko ekosistemetan, praktikan isolatuta daudenak, irlak isolatuta izan daitezkeen moduan, edateko uraren hornidura, batez ere, lurrazpiko uretatik etorriko da. Baldin laborantzak pestiziden premia badu, garrantzitsua da akuiferoak kontaminatuko ez dituzten pestizida egokiak aukeratzea.

Horretarako, indize batzuk proposatu dira, gutxienez kualitatiboak direnak, eta airea/ura/lurra hiru faseko sisteman, pestizida baten oreka-kontzentrazioaren ebaluazioan oinarritzen direnak; horrek, eta pestizidaren degradazio kimikoaren abiadurak, karakterizatzen dute haren lixibiazioaren higikortasun globala. Sofistikazio hazkorraren arabera, hauek proposatu dira: atzeratze-faktorea (AtzeF); atenuazio-faktorea (AteF) eta lixibiazio-indizea (LixI). Bertsio landuenean, erlazionatzen dira lursailaren ezaugarriekin, pestizidaren ezaugarri fisiko-kimikoekin ($K_{\text{Sw,i}}$ eta $H_{\text{i}}$ banaketa-koefizienteak) eta degradazio kimikoaren abiadurarekin. Zehatzago, eta adibide moduan, atenuazio-faktorea, AteF, lixibiazio-indizearen, LixI, potentzialitate analogokoa baina ebaluazio sinpleagokoa, bi atalez osatuta dago. Batak, atzeratze-faktoreak, AF, bat-batean, pestizidaren atzeratzea irudikatzen du, haren lurzoruaren zeharkako lixibiazioan, eta atzeratze hori gertatzen da sortzio itzulgarriaren kausaz eta sistemaren goian aipatutako hiru faseetan gertatzen den banaketaren kausaz. Bestea, egonkortasun kimikoaren kausaz gertatutako atzeratzea da, eta haren batez besteko bizitzak ordezkatzen du. Erlazioa honela egiten da:

$$\text{AteF} = \exp\left( \frac{-0{,}69\, d\ \text{AtzeF}\, \phi_{\text{H}_2\text{O}}}{q\, \tau_{1/2}} \right)$$

eta AtzeF delakoa, honela definitzen da:

$$\text{AtzeF} = 1 + \frac{\rho_{\text{S}} K_{\text{SW,i}}}{\theta_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{\theta_{\text{a}} H_{\text{i}}}{\theta_{\text{H}_2\text{O}}}$$

non $d$ = lurzoruaren sakonera, noraino pestizidaren degradazioa garrantzitsua kontsideratzen baita

$\theta_{H_2O}$ = lurzoruko ur-bolumenaren frakzioa, arloaren kargarekiko (urez betetako lurzoruaren poroen bolumen-frakzioa)

$q$ = lurrazpiko uraren birkarga netoa

$\tau_{1/2}$ = intsektizidaren batez besteko bizitza

$\theta_a$ = airez betetako lurzoruaren poroen bolumen-frakzioa = $\theta - \theta_{H_2O}$

$\theta$ = lurzoruaren poroen bolumen-frakzioa

$\rho_S$ = lurzoruaren dentsitate globala

$\rho_P$ = lurzoruaren partikulen dentsitatea

$K_{SW,i}$ = i pestizidaren lurzoru/ura banaketa-koefizientea

$H_i$ = i pestizidaren Henry-ren konstantea

AtzeF-ren balioen arabera, pestizidak bost lixibiazio-kategoria erlatiboetan, barneratzen dira, ondoko taulan ematen direnak; kategoria horiek definitzen dute pestizida bat akuiferora iristeko probabilitatea.

**Lixibiazio erlatiboaren eskala**

| Akuiferora heltzea | AtzeF |
|---|---|
| Oso ez-probablea | $0 < AtzeF < 1{,}0 \times 10^{-4}$ |
| Ez-probablea | $1{,}0 \times 10^{-4} < AtzeF < 1{,}0 \times 10^{-2}$ |
| Arinki probablea | $1{,}0 \times 10^{-2} < AtzeF < 1{,}0 \times 10^{-1}$ |
| Probablea | $1{,}0 \times 10^{-1} < AtzeF < 2{,}5 \times 10^{-1}$ |
| Oso probablea | $2{,}5 \times 10^{-1} < AtzeF < 1{,}0$ |

Lursail batentzat, potentzialitate analogoa duten intsektizida multzo baten AteF-aren balioak ebaluatu daitezke, eta balio baxuena duena aukeratu, noski. Adibidez, platanoaren hazkuntza intentsiboan gehien erabilitako lau pestizidekin (karbofurano, ethoprophos, fenamiphos eta oxamyl) Tenerife irlan egindako era honetako analisi batean (Díaz *et al.,* 1998), zera ikusi zen, AtzeF-ren balioak ordena deshazkorraren arabera aldatzen direla, karbofuranoaren $10^{-1}$-$10^{-2}$ balioetatik hasita (lursailaren pH-aren arabera, porositatea, materia organikoaren edukia...), oxamyl-aren $10^{-4}$-$10^{-16}$ balioetaraino. Lehenak, akuiferoak kontaminatzeko probabilitate altuena duenak, erabilera hedatuena zuen (% 32). Beste muturrean, oxamyl delakoa, ikertutako lau pestizidetatik egokiena moduan karakterizatua (akuiferoak ez kontaminatzeko potentzialitatearen arabera), soilik % 10,9 batean erabiltzen zen.

## 5.9. BANAKETA-KOEFIZIENTEEN ALDAKUNTZA TENPERATURAREKIKO. MATXINSALTO EFEKTUA

Faseen arteko transferentzien dinamika aztertzera pasatu baino lehen, tenperaturak banaketa-prozesuetan jokatzen duen eraginaren gainean iruzkin bat egitea merezi du. Fase gaseosoaren eta edozein forma kondentsaturen arteko banaketa-koefizienteak era orokor eta sinplifikatu batez honela irudika daitezke:

$$\mathrm{i(g)} \rightleftarrows \mathrm{i(c)}$$

non g-k, fase gaseosoaren ohiko esangura baitu, eta c orokorra erabili baita fase kondentsatua adierazteko. Goiko oreka horren banaketa-koefizientea honela definituko da, kapitulu honetan sartu direnekin analogiaz:

$$K_{\mathrm{CA,i}} \equiv \frac{c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{C}}}{c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}}$$

eta, unitateetan izan ezik, (5.22)-ko $H_{\mathrm{i}}$-rekin bat etorriko da fase kondentsatua ura denean; eta $K_{\mathrm{PA,i}}$-rekin bat etorriko da fase kondentsatua aerosolaren partikulak direnean; eta $K_{\mathrm{OA,i}}$-rekin, edo $K_{\mathrm{SA,i}}$-rekin, edo... Edozein kasutan, $K_{\mathrm{CA,i}}$-ren aldakuntza tenperaturarekin van't Hoff-en legeak definituko du:

$$\frac{d \ln K_{\mathrm{CA,i}}}{dT} = \frac{\Delta h_{\mathrm{i}}^{\mathrm{c}}}{RT^2}$$

non $\Delta h_{\mathrm{i}}^{\mathrm{c}}$, i-ren *kondentsazio*-prozesuaren entalpia baita. Kondentsazio-prozesuak exotermikoak dira, $\Delta h_{\mathrm{i}}^{\mathrm{c}} < 0$, eta horrek suposatzen du $\frac{d \ln K_{\mathrm{CA,i}}}{dT} < 0$ eta tenperaturaren gehikuntza batek $K_{\mathrm{CA,i}}$-ren balioa gutxitu egiten du, eta alderantziz. Ingurugiroaren ikuspuntutik, tenperaturaren gehikuntza batek, beraz, kontaminatzailearen metatzea, fase gaseosoan, faboratzen du. Zehazki, demagun kontaminatzaile bat fase gaseosoaren eta dagokion gainazal-fasearen (ura, lurzorua, landaretza...) arteko oreka-puntutik hurbil dagoela. Gauez, atmosfera hozterakoan, dagokion $K_{\mathrm{CA,i}}$-ren balioa handiagoa egingo da, eta ondorioz, gutxitu egingo da kontaminatzaileak atmosferan duen kontzentrazioa, hots, «kondentsatu» egingo da. Hurrengo goizean, fase kondentsatua berotzerakoan, kontaminatzailea berriro atmosferara «baporatuko» da. Laburbilduz, kontaminatzaileak «baporazio»-«kondentsazio» aparteko egungau zikloak paira ditzake, edo garrantzitsuagoa eta orokorragoa dena, uda-negua zikloak. Atmosferan dagoen egonaldi-denboretan, kontaminatzailea garraiatua izan daiteke iturrietatik urrun dauden distantzietara, latitude altuetara (hotzagoak), non «kondentsatu» egingo den, eta eguraldi ona heltzean, tenperaturaren aldaketen arabera, goi-latitudeetara bidaia dezake. Jauzi hauen serieek «matxinsalto-efektua» deitutako efektua sortzen dute, zeinaren bidez kontaminatzaile iraunkorrak eskualde

hotzetan eta urrunetan metatzen doazen (teorian, eskualde ez-kontaminatuetan), eta zehatzago eskualde artikoetan, maila global batean, eta mendi-tontorretan, maila lokal batean (hizkera zientifikoan, mendiko tranpa hotzak deitzen dira). Bigarren kasu horren gainean metatu den ebidentzia esperimental zabalaren adibide bat Daly eta Wania-ren (2005) bilduma da, zeinean hainbat konposatu organikoren (BPC, pestizida organofosofatuak, konposatu organiko semilurrunkorrak...) kontzentrazioen gaineko ikerketak biltzen diren.

### *5.10. EGONALDI-DENBORAK INGURUMEN-KONPARTIMENTUETAN*

Jadanik 5.1. irudian eskematizatu zen moduan, eta gai honetan aipatuz joan den moduan, kontaminatzaile batek, atmosferara emititua izan zein ur-ibilbide batera isuria izan zein lursail baten gainean depositatua izan, emisioaren ondoren prozesu dinamiko batzuk pairatuko ditu, eta horien artean, sakabanatzea eta garraioa sartzen dira, eta halaber, ingurugiro-konpartimentu desberdinen arteko birziklatzea eta transformazio kimikoak. Kontaminatzailearen bilakaera haren propietate kimiko-fisikoen menpe egongo da. Alde batetik, haren erreaktibitatearen menpe egongo da, eta horrela, Ipar hemisferioko atmosferara egotzitako jatorri antropogenikoko konposatu organikoek atmosferan iraun dezakete orduetan zein mendeetan. Oso erreaktiboak badira, gutxi iraungo dute (bost egun baino gutxiago), eta soilik izango dituzte kontzentrazio hautemangarriak muga-geruzaren barruan eta iturrietatik distantzia ez oso urrunetara. Aldiz, oso erreaktiboak ez badira, atmosferan urteetan iraun dezakete, eta estratosferara iritsi daitezke, klorofluorokarbonoen kasuan bezala, edo/eta, halaber, iturrietatik oso urrun dauden konpartimentu ez-atmosferikoetara, matxinsalto-efektuan aipatu den moduan. Horrela, uretan disolbagarritasun handia duten konposatu lurrunkorrak hidrosferan metatuko dira. Semilurrunkorrak badira, haien etorkizuna lotuta egongo da aerosolen etorkizunarekin eta horiek sistema akuatikoetara edo sistema terrestreetara depositatzeko duten jalkitze-abiadurekin. Era orokor batean, zera esan daiteke: i kontaminatzaile baten bizitza-denbora ingurumen-konpartimentu batean, egoera estazionarioetan, honela adierazi ahal izango da:

$$\tau_{\mathrm{i}} = \frac{m_{\mathrm{i}}(\mathrm{kg})}{v_{\mathrm{E,i}}(\mathrm{kg/s})} \qquad (5.54)$$

non $m_{\mathrm{i}}$, konpartimentuan kontaminatzailearen kantitatea (masa) baita, eta $v_{\mathrm{E,i}}$, i-ren konpartimenturako sarrera-abidadura = irteera-abiadura. Konpartimenturako i-ren sarrera-prozesuak hauek dira: beste konpartimentuetatik datozen fluxuak eta emisioak. Konpartimentu batean gertatzen diren kontaminatzaile baten desagertze-prozesu potentzialak hauek dira: erreakzio kimikoak (fotolisia, oxidazioak...) eta beste konpartimentuetara gertatzen diren migrazioak (baporazioa, kondentsazioa, absortzioa eta/edo adsortzioa, desortzioa...), hau da, prozesu kimikoak eta prozesu fisikoak, eta horregatik:

$$\frac{1}{\tau_i} = \sum \frac{1}{\tau_{kim.,i}} + \sum \frac{1}{\tau_{fis.,i}} \qquad (5.55)$$

Prozesu kimikoen barruan fotolisi-prozesuak daude, i-ren batez besteko bizitza-denbora, fotolisiarekiko, hau izanik: $\tau_{fotol,i} = (1/j_{fotol,k})$, eta oxidazio-prozesuak, oro har Ox oxidatzailearekin, eta, kasurako, batez besteko bizitza-denbora, Ox oxidatzailearekiko: $\tau_{Ox,i} = (1/k_{Ox,i}[Ox])$, non $k_{Ox,i}$, i kontaminatzaileak Ox oxidatzailearekin duen erreakzioaren abiadura-konstantea baita, Ox-ren kontzentrazio estazionarioan: [Ox]. Alde hauek 3. eta 4. kapituluetan aztertu eta aplikatu ziren, non hainbat kontaminatzaileren fotolisi- eta oxidazio-erreakzioen datu zinetikoak metatu baitziren, eta zehatzago, haietako batzuen batez besteko bizitza erreaktiboak atmosferan, 4.1 taulan esplizituki espezifikatu ziren. Erreferentzia-konpartimentutzat atmosfera hartuz, kapituluaren enparaua kontaminatzaileen desagertze-prozesu fisikoen gainean arituko da, hau da, arrunki jalkitze-prozesu deituak izan direnen gainean.

## *5.11. JALKITZE-PROZESUAK*

Atmosferako kontaminatzaileak lurraren gainazalera bi eratan irits daitezke: jalkitze lehorra eta jalkitze hezea, kontaminatzailea gainazalera iristen denean zein fasetan dagoen. Kontaminatzaileak, oro har (aerosolak barne), hodeietako, behe-lainoetako edo elurretako «tanten» barruan egon daitezke, eta hidrometeoro horiek lurzoruaren gainean jotzen dutenean (eraikinak, soropilak, bide publikoak, lakuak...), kontaminatzailearen jalkitzea hezea da. Bestalde, fase gaseosoan dauden kontaminatzaileak (aerosolak barne) zorura irits daitezke turbulentzia atmosferikoaren kausaz edo/eta grabitatearen kausaz, eta jotzen dituzten konpartimentu desberdinek absorbatu edo adsorbatu egin ditzakete: lurzorua/ura/biota (landaretza), eta hori gertatzen da ur atmosferikoaren tantetan disolbatu gabe (eseki gabe), orduan jalkitzea lehorra da. Ohartu egin behar da gainazal bera lehorra zein hezea izan daitekeela, eta jalkitze lehorra edo hezea terminoa garraio-mekanismoei dagokiela, eta ez gainazalaren naturari. Jalkitze lehorretik abiatuta, desberdinak dira gainazalera iristeko mekanismoak kontaminatzaileak egoera molekularrean daudenean (gasa) edo egoera agregatuan daudenean (partikulak); horregatik bananduta aztertuko dira.

## *5.12. GASEN JALKITZE LEHORRA*

Geruza superfizial atmosferikoaren barruko airea aztertu nahi denean, bi azpigeruza kontsideratu behar dira, 1.6. irudiak argitu zuen moduan. Bata, barnekoa, zentimetro batzuen ordenako lodierakoa, non fluxua laminarra baita, eta beste bat, kanpokoa, non fluxua turbulentua baita. Fluxu bitzuon azterketa hemen egitea tokiz kanpo dago, eta antzera gertatzen da jalkitzearen gaineko azterketa bibliografikoan, esperimentala izan zein modeloetakoa izan. Makroskopikoki, i atmosferako kontaminatzailearen fluxu bertikala gainazal baten gainera, $\Gamma_i$, honela adieraz daiteke:

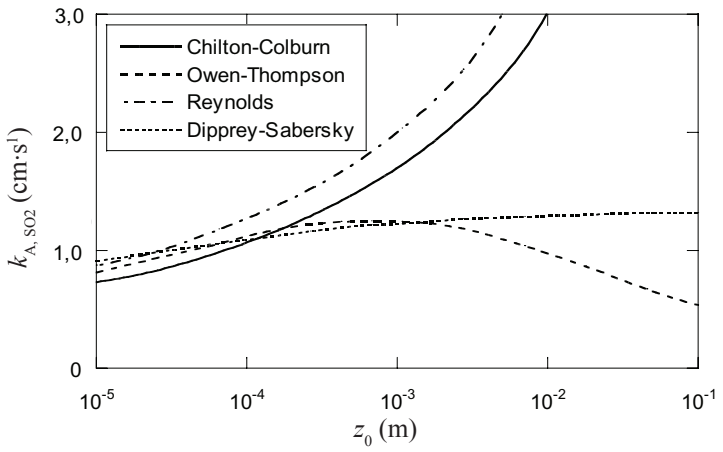
$$\Gamma_{\mathrm{i}} = -k_{\mathrm{A,i}}(z)[c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}(z) - c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{AS}}] \qquad (5.56)$$

hau da, fluxua proportzionala da i-ren kontzentrazioaren gradientearekiko, gradiente hori gainazalarekiko $z$ erreferentzia-altuerara dagoen puntu baten eta aire-lurzoru interfazearen artean agertzen da. Proportzionaltasun-konstantearen unitateak abiadura batenak dira: ($|k_{\mathrm{A,i}}| = \mathrm{L \cdot t^{-1}}$), eta haren izena, fase gaseosoaren masa-transferentziako koefizientea da, $z$ altuerara determinatua. Minus zeinuak zera adierazten du, atmosferaren konpartimentua i kontaminatzailea galduz doala, eta beste konpartimentuetan metatuz doala: lurzorua, ura, landaretza..., i jalkitzen den gainazalaren arabera. Goiko adierazpen hori aplikagarritasun orokorrekoa da materialaren transferentzia bi faseren artean deskribatzeko. Nahiz eta hemen aire-gainazal (akuosoa, terrestrea...) interfazerako partikularizatu egin den, aplikatu egin dakioke kontaminatzaile bat edozein bi faseren arteko igarotzeari, esaterako fase likidotik (ura) fase gaseosora, ura-aire interfazean zehar, eta oraingo honetan kontzentrazioaren gradientea bi puntu hauen artean hartuko litzateke: puntu bat, fase akuosoan (ozeanoa, lakua...) erreferentzia-sakonera batean kokatua; eta beste puntua interfazean; eta bi kontzentrazioak hauek lirateke: $c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}$ eta $c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{WS}}$, eta orain proportzionaltasun-koefizientea, fase likidotik abiatutako masa-transferentzia, $k_{\mathrm{W,i}}$, izango litzateke. $k_{\mathrm{W,i}}$ aurresateko hainbat hurbilketa egin dira, eta erabilienak Reynolds-en analogiatik abiatzen dira, non antzeko eran tratatzen baitira masaren, beroaren eta bulkadaren transferentziak. Ingeniaritza Kimikoaren literaturan topatzen dira Reynolds-en analogiaren adierazpide ugari, fluxuaren konfigurazio desberdinentzat. Kontaminatzailearen xehetasunak eta gainazalaren zimurtasuna kontuan hartzen direnean, desadostasun handiak agertzen dira adierazpide desberdinen artean, 5.5. irudian $k_{\mathrm{A,i}}$-ren balioak irudikatzen diren $SO_2$-arentzat vs $z_0$ parametroa, zeinak gainazalaren batez besteko zimurtasuna definitzen baitu, erreferentzia-altuera moduan, 10 metrokoa hartu da, eta gainazalarekiko paraleloa den haizearen abiadura moduan, 10 $\mathrm{m \cdot s^{-1}}$-koa hartu da, erreferentzia-altuerara.

Irudian ikusten den moduan, hurbilketen artean desadostasun sakonak daude, batez ere gainazalaren zimurtasuna handitzen doan heinean. Zailtasun teoriko hauek eraman dute, ingurugiroaren bibliografian, transferentzia-koefizientearen bertsio enpiriko bat erabiltzera, jalkitze lehorraren abiadura deitua, kontzentrazioaren gradientearekin eta fluxuarekin (5.56) adierazpenaren beste adierazpen paralelo baten bidez, zehazki:

$$\Gamma_{\mathrm{i}} = -v_{\mathrm{d,i}}[c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}} - c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{AS}}] \qquad (5.57)$$

non $v_{d,i}$-ren dimentsioak berriro abiadura batenak baitira, eta $c_i^A$, i-ren kontzentrazioa den, gainazalaren gaineko erreferentzia-altuera batera (eskuarki, 10 m). Proportzionaltasun-konstantean barneratuta daude: a) gainazal-geruzaren kanpo-atalaren barruan gertatzen diren garraio-prozesu aerodinamikoak; b) barne-geruzaren barneko difusioz gertatzen den garraioa; eta c) igarotzea interfazean zehar. Parametro konplexua izango da, kontaminatzailearen araberakoa, eta, halaber, gainazalaren ezaugarri eta faktore meteorologikoen araberakoa. Esaterako, erraza da deduzitzea gainazal begetal baten gaineko jalkitzea konplexuagoa izango dela lursail leun baten gainazalaren gainekoa baino. Lehen kasuan, kontaminatzailearen abantzamendua atzeratu egin daiteke zeren eta airearen difusioa, seguru asko, mantsoagoa izango baita hostoen artean, eta, orobat, hostoaren kutilulara gertatzen den transferentziagatik, edo, estometan zehar, orrien barrurako garraioaren kausaz. Edo/eta ozeanoen gainazalean gertatzen den jalkitzearen kasua, non jalkitzearen gainean eragina izango du gainazalaren zimurtasunak, hau da, olatuen frekuentzia eta altuerak, haizearen abiadurak eta beste faktore batzuek. $v_{d,i}$-ren konplexutasuna azaltzeko, eta ez soilik zeintzuk aldagairen menpe dagoen baizik eta determinazio esperimentalean agertzen diren zailtasunei dagokienez, 5.4. taulan ematen dira $O_3$-aren jalkitze-abiaduraren balio zenbait, gainazal desberdin batzuen gainean. Halaber, 5.5. taulan ematen da $HNO_3$-aren jalkitze-abiaduren aldaketa haizearen abiaduraren arabera, eta amaitzeko, 5.6. taulan laburbiltzen dira zenbait kontaminatzaileren abiadurak, eskala global batean.




**5.5. irudia. Fase gaseosoko $SO_2$-aren transferentzia-koefizientearen aldakuntza gainazalaren zimurtasunarekiko, hainbat hurbilketaren arabera. (Kabel, 1975), egokitua.**

**5.4. taula. $O_3$-aren jalkitze lehorraren abiadurak, gainazal desberdinen gainean.**

| Gainazala | $v_{d,O3}$, cm·s$^{-1}$ |
|---|---|
| Belarra (hezetasun-gradu desberdinak) | 0,1-2,1 |
| Elurra | 0,07-0,16 |
| Ozeanoa | 0,04-0,07 |
| Arto-arloa | 0,20-0,80 |
| Soja-arloa | 0,29-0,89 |

**5.5. taula. $HNO_3$-aren jalkitze lehorraren abiadurak (cm·s$^{-1}$) landaretza mota desberdinen gainean eta haizearen abiaduraren arabera (Fowler *et al.*, 1991).**

| Haizearen abiadura horizontala (m·s$^{-1}$) | Belar motza | Padura | Laboreak | Basoa |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,52 | 0,76 | 1,43 | 4,0 |
| 4 | 2,35 | 3,33 | 5,0 | 10,0 |

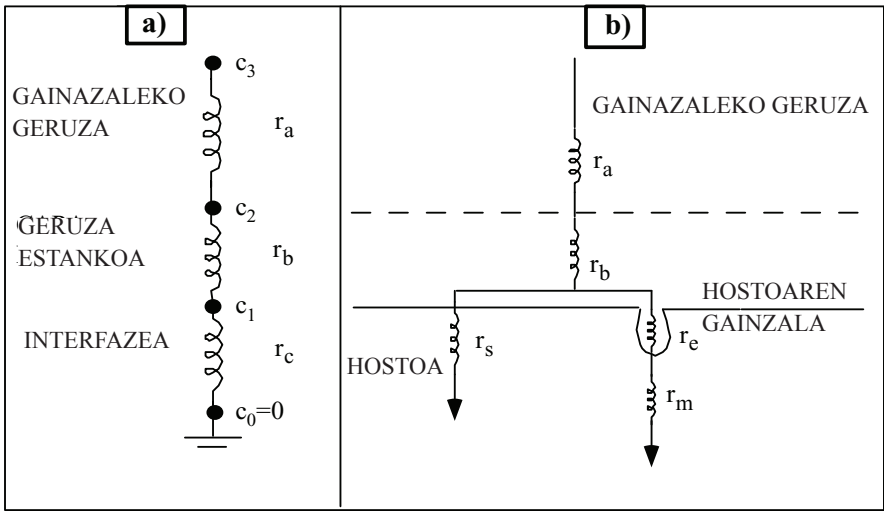
**5.6. taula. Atmosferako kontaminatzaile batzuen jalkitze lehorreko abiadurak (cm·s$^{-1}$).**

| Kontaminatzailea | Kontinenteak | Ozeanoak | Elurra/Izotza |
|---|---|---|---|
| $O_3$ | 0,4 | 0,07 | 0,07 |
| $SO_2$ | 0,7 | 0,5 | 0,5 |
| CO | 0,03 | | |
| NO | 0,016 | 0,003 | 0,002 |
| $NO_2$ | 0,1 | 0,02 | 0,01 |
| HCl | | 0,8 | |
| $HNO_3$ | 4 | 1 | 0,5 |
| $H_2O_2$ | 0,5 | 1 | 0,32 |
| PAN | 0,3 | | |

$v_{d,i}$-ren balioak gainazalaren ezaugarriekin erlazionatzeko era erabilgarri bat zera da, haiek parametrizatzea, erresistentzia elektrikoekin egindako analogia baten bidez. Aurrerago adierazi denez, $v_{d,i}$-n hauek egongo dira proportzionaltasun-konstantean barneratuta: a) gainazal-geruzaren kanpo-atalaren barruan gertatzen diren garraio-prozesu aerodinamikoak; b) barne-geruzaren barne-difusioz gertatzen den garraioa; eta c) igarotzea interfazean zehar. Hau da, garraioa gobernatuko dute erresistentzia aerodinamiko batek, barne-geruzak jartzen duen erresistentziak eta interfazearen erresistentziak. Dagokion eskema 5.6. irudiaren a) atalean ematen da. Erresistentzia totala, hiruren batura izango da, eta definizioz, abiaduraren alderantzizkoa da:

$$v_{d,i} = \frac{1}{\sum r_{j,i}} = \frac{1}{r_{t,i}} = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} \qquad (5.58)$$

Goiko adierazpen horretan omititu egin dira, eta irudian ere, erresistentzia desberdinen i azpiindizeak, eta $r_{t,i}$-k adierazten du i kontaminatzaileak, atmosferatik fase kondentsatuaren gainazalera pasatzean, jartzen duen erresistentzia totala. Irudiaren kontzentrazioetan omititu egin dira, halaber, kontaminatzaileari dagokion azpiindizea. $c_3$ izango da kontaminatzailearen kontzentrazioa




**5.6. irudia. Jalkitze lehorraren erresistentzia-eredua. a) Eredu sinplea, edozein interfazerentzat. b) hosto begetalen gaineko jalkitzearen eredu konplexua, gainazalean zehar eta estometan zehar.**

erreferentzia-altuerara, $c_i^A$-ren berdina; $c_2$ eta $c_1$ izango dira azpigeruza kuasiestankoaren goi-ataleko eta behe-ataleko kontzentrazioak, hurrenez hurren; eta $c_0$, gainazaleko kontzentrazioa, $c_0 = 0$ moduan adierazi dena, baina beste balio batzuk izan ditzakeena. Egiatan $c_1$-ren eta $c_0$-ren arteko diferentzia da gainazalak jartzen duen erresistentziaren adierazlea. Baldintza estazionarioetan, fluxua erresistentziekin eta kontzentrazioekin ondoko adierazpenaren bidez erlazionatzen da:

$$\Gamma_i = \frac{c_3 - c_2}{r_a} = \frac{c_2 - c_1}{r_b} = \frac{c_1 - c_0}{r_c} = \frac{c_3 - c_0}{r_{t,i}}$$

eta $c_0$ = 0 bada, $c$-ko hiru ekuazioak ebatz daitezke eta (5.58) ekuazioa lortu. Erresistentzia aerodinamikoaren eta kuasilaminarraren ebaluazio teorikoen gainean ikerketak ugariak dira. Horiek dira transferentzia-koefizienteen gaineko ikerketak, atalaren hasieran adierazi direnak, eta badirudi hemen lekuz kanpo daudela,

mikrometeorologiaren ikerketa propioak izanik. Gainazalaren erresistentziaren gainean, ikerketak ugariak dira landareek egiten dituzten gasen harrapaketen gainean, eta hori gasek landareen gune «aktibo»etara heltzeko duten irisgarritasunaren menpe dago. Zehatzago, irudiaren b) atalean suposatu egin da gasaren harrapaketa gertatu dela orriaren gainazalaren kutikulan zehar bai eta estometan zehar ere. Halaber, erresistentzia mesofiliko bat sartu da. Kasu honetako erresistentzien eskeman, batzuk seriean eta paraleloan daude, eta hori kontuan hartu beharko da $r_{t,i}$ kalkulatzeko unean. Hain zuzen ere, interfazearen erresistentzia totala, kasu honetan, hau izango da:

$$\frac{1}{r_c} = \frac{1}{r_s} + \frac{1}{r_e + r_m}$$

Eraikinen, lurzoruen, sistema akuosoen eta abarren erresistentziak, oro har, hezetasun-graduaren menpekoak dira, gainazalen pH-arenak eta gasaren erreaktibitatearenak. $r_c$-ren ebaluazioaren azterketa teorikoak zailak dira, nahiz eta denborarekin informazio bibliografikoa metatuz joan den, non $r_c$ korrelazionatzen baita kontaminatzaile motarekin, gainazal motarekin, baldintza meteorologikoekin, eta egunaren orduekin (edo urtaroarekin). Pentsatu, esaterako, landareen kasuan, estomak irekita edo itxita daudela egunaren orduaren arabera, eta landarearen aktibitatearen arabera; edo/eta difusio-koefizienteak (eta beraz, higikortasuna) tenperaturaren funtzio direla. Jadanik adierazi da ezen $r_a$ eta $r_b$, haizearen abiaduraren menpe daudela, gainazalaren zimurtasunaren menpe eta beste parametro kimiko-fisiko batzuen menpe ere. $r_a$, haizaren abiadurarekin gutxituz doa, eta lurraren barrualdean handiagoa da gauez egunez baino, gaua-eguna zikloa ozeanoan laburtu egiten da kontsideratzen den puntua zenbat eta kostatik urrunago egon. $r_b$ gutxi aldatzen da baldintza desberdinekin, eta $r_c$-ren balioek aniztasun handia erakusten dute: balioak oso txikiak dira gainazal begetaletan, aktibitate begetal handiko periodoetan, eta balioak oso altuak dira lursail mortuetan. Amaitzeko, kontaminatzaileen fluxuez aritzen diren modeloetan, erabiltzen diren $r_a$-ren eta $r_b$-ren balioak balio teorikoak ohi dira, fluxu turbulentutik eta difusibotik deduzituak hurrenez hurren, fluxuaren baldintza desberdinentzat eta gainazalaren zimurtasun desberdinentzat; eta $r_c$-ren osagai desberdinen balioak tabulatuta daude, hala nola 4.7. taulan erakusten diren modukoak.

Kontaminatzaile desberdinen balantze atmosferikoaren gaineko ikerketak egin nahi direnean, haien hustubide-prozesuetatik bat jalkitzea da, batzuetan prozesu kimiko zenbait baino garrantzitsuagoa. Gogoratu, puntu honen gainean §4.14an adierazi zenez, ezen $O_3$-aren jalkitzeak 100 Tg·urte$^{-1}$ inguru suposatzen duela (WMO, 1999), hau da, troposferan formatutakoaren frakzio oso nabarmena. Jalkitakoak modelatzeko, (5.57) eta (5.58) ekuazioen erabilerak hainbat muga dauzka, eta horietatik nabarmendu behar dira egoera haiek non gainazalek substantziak emititu egiten dituzten, eta orduan gainazal-kontzentrazioa ez da zero izango, noski;

holakoetan, jalkitze-abiaduraren kontzeptua transferentzia-abiadura batez ordezkatu beharko litzateke, eta hori da $NH_3$-arentzat Asman-ek eta Larsen-ek egiten dutena (Asman eta Larsen, 1996). Gainera, erresistentzia bi terminotan zatitzea, $r_b$ eta $r_c$, ez da sinplifikazio baldar bat baizik, batez ere estalki begetal altuetan; eta testuinguru honetan, eredu askotan ez dira kontuan hartzen aztertu nahi diren lursailen estalki begetal desberdinak, ezta estalki begetal berdinarentzat lortzen diren emaitza desberdinak lursaila laua denean edo pendizean dagoenean. Muga horiek dira markatuetako batzuk jalkitze lehorraren eta neurketa-tekniken gainean Wesely-k eta Hicks-ek egindako berrikuste-lan batean (Wesely eta Hicks, 2000).

**5.7. taula. Gainazalen erresistentzien, $r_s$, eta estomen erresistentzien, $r_e$, balio batzuk ($s \cdot m^{-1}$), egunez eta baldintza klimatologiko desberdinetan (Erisman *et al.*, 1994).**

| | Hezea[a], *T* moderatua | | Negua, gainazala elurrez estalia | | Lehorra[b], uda epela, lurzorua ondo aireztatua | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Koniferoen basoa | Larrea | Koniferoen basoa | Larrea | Koniferoen basoa | Larrea |
| $r_e$ | 200 | 60 | 400 | | 150 | 50 |
| $r_s/SO_2$ | 0 | 0 | 500 | 500 | 300 | 100 |
| $r_s/NO_2$ | 320 | 100 | 640 | 1000 | 240 | 8 |
| $r_s$/HONO | 0 | 500 | 500 | 300 | 100 | |
| $r_s/HONO_2$ | 0 | 0 | 10 | 50 | 0 | 0 |

[a] Euria edo hezetasun erlatiboa > % 90 ; [b] Hezetasun erlatiboa < % 60.

## *5.13. PARTIKULEN JALKITZE LEHORRA. SEDIMENTAZIOA*

Partikulen jalkitze-prozesuak korapilatu egiten dira bi faktoreren kausaz. Lehena, aerosola formatzen duten partikulen tamainen diferentziatik datorrena, zeren horrek inplikatzen baitu ezen, partikula txikienen mugimendua gas-egoeran dauden molekulen analogoa den artean eta teoria zinetikoaren legeen bidez azal daitekeen artean, tamaina handiagoko partikulen mugimenduak izaera fluktuatzailea duela, eta browndar mugimenduaren legeak segitzen duela. Beste alde batetik, bai molekulak, bai atmosferako partikulak, eremu grabitatorioaren eraginaren pean daude, eta lurraren gainazalarekiko higidura normal bat egitera bortxatuta daude. Gero kuantitatiboki ikusiko den moduan, jalkitzearen osagai grabitatorio hori tamainaren funtzioa da, eta molekulen eta partikula txikien kasuan osagai difusibo eta turbulentuaren aurrean arbuiagarria den artean, ez da horrela gertatzen tamaina handiko partikulen kasuan. Molekulen edo partikulen gaineko eragin grabitatorioa, haiek fluido batean esekita daudenean, sedimentazio-prozesua da, eta Stokes-en legearen bidez ebalua daiteke, zeinak erlazionatzen baitu $r$ erradioko partikula esferiko baten $f$ frikzio-koefizientea, $\eta$ biskositatea duen ingurune jarraitu batean[8]:

8. Jadanik adierazi den moduan, Stokes-en legea ingurune jarraitu batean higitzen ari diren partikulei aplikatzen zaie. Ingurune jarraituaren kontzeptua kontzeptu erlatiboa da. Partikularen tamaina, fluidoa

$$f = 6\pi r\eta$$

Jaitsiera uniformedun mugimendua lortzen da partikularen marruskadura-indarra eta indar grabitazionala berdinak direnean, Arkimedes-en bulkada barneratuz; orduan abiadura $v_S$ izango da.

$$F_{\text{marrus.}} = fv_s = 6\pi r\eta v_s = F_{\text{grab.}} = mg(1 - \bar{v}_p\rho_m)$$

non $m$, partikularen masa baita; $g$, konstante grabitatorioa; $\bar{v}_p$, partikularen bolumen espezifikoa ($\bar{v}_p = 1/\rho_p$; $\rho_p$ = partikularen dentsitatea); eta $\rho_m$, ingurunearen dentsitatea. Adierazpen horretan partikularen masaren balioaren ordez, haren bolumena (esferikoa dela kontsideratuz), eta haren dentsitatea erabiliz, eta $v_S$ askatuz, zera lortzen da:

$$v_s = \frac{g(2r)^2(\rho_p - \rho_m)}{18\eta} = \frac{gd_p^2(\rho_p - \rho_m)}{18\eta}$$

eta adierazpen horrek ematen du $d_p$ diametroa eta $\rho_p$ dentsitatea dituzten partikulen jalkitze-abiadura, ingurunearen dentsitatea $\rho_m$ denean. Partikulen tamaina fluidoaren molekulen batez besteko ibilbide askera hurbiltzen denean, fluidoak bere izaera jarraitua galtzen du, eta frikzio-indarra txikiagoa da Stokes-en legeak ematen duena baino, eta gero eta gehiago gutxituz doa partikularen tamaina gutxituz doan heinean. Hori guztiori kontuan hartzeko, zuzenketa-faktore bat sartzen da, partikularen tamainaren funtzio konplexu bat, Stokes-Cunningham faktorea deitua, $C_c$, eta, orduan:

$$v_s = \frac{gd_p^2(\rho_p - \rho_m)}{18\eta}C_c \qquad (5.59)$$

Millikan-ek egindako $C_c$-k $d_p$-rekin duen erlazioaren ebaluazio enpiriko primitibotik, hainbat adierazpen argitaratu dira, eta denen artean, onarpen-maila kontuan hartuz, nabaritzekoa da Allen-en eta Raabe-rena:

---

osatzen duten gas molekulen batez besteko ibilbide askea baino askoz handiagoa denean, hark «ez du ikusten» gas molekulen mugimendua, baizik eta ingurune jarraitu bat «ikusten du». Aitzitik, partikularen tamaina, fluidoaren molekulen batez besteko ibilbide askea baino txikiagoa denean, partikulak bere inguruan molekulen mugimendua «ikusten du»: ingurune disjarraitua agertzen da. Batez besteko ibilbide askearen kontzeptua, gasen teoria zinetikoan honela sartzen da: gas molekula batek bi kolisioren artean egiten duen batez besteko distantzia, honela adieraz daiteke: $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N} = \frac{2\eta}{p\left(\frac{8M}{\pi RT}\right)^{1/2}}$, non $\sigma$, fluidoa osatzen duten molekulen kolisio-diametroa baita, eta $N$, kontzentrazioa, hots, molekula kopurua bolumen-unitateko; eta esperimentalki lor daitezkeen magnitudeen funtzioz ematen da, $\eta$: gasaren biskositatea, $M$ masa molekularra izanik, $p$ presioa eta $T$ tenperatura.

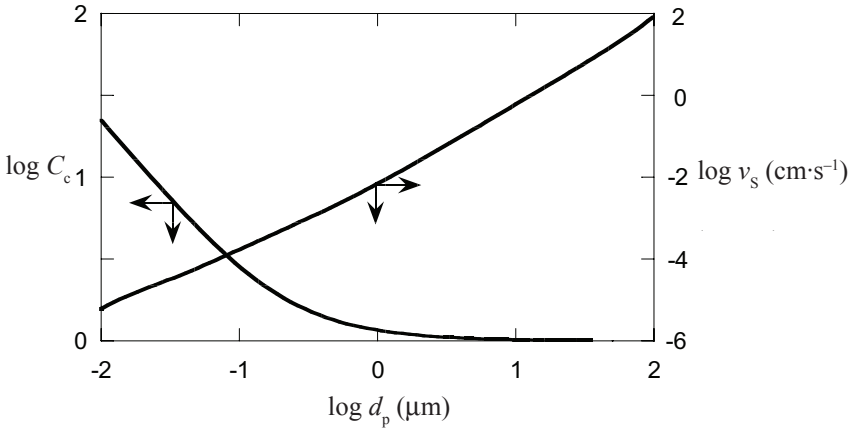
$$C_c = 1 + \frac{2\lambda}{d_p}\left[1{,}257 + 0{,}4e^{-\frac{1{,}1\,d_p}{2\lambda}}\right]$$

non $\lambda$, aurreko oin-oharrean adierazi den moduan, fluidoa osatzen duten molekulen batez besteko ibilbide askea baita (orain aztertzen ari garen kasuan, airearena, dagokion tenperaturan eta presioan)(Allen eta Raabe, 1982). 5.7. irudian ematen da $C_c$-ren balioen aldaketa $d_p$-rekiko, presio atmosferikoan eta 25 °C-ko tenperaturan, eta halaber, jalkitze-abiadurak duen antzeko dependentzia.

(5.59)-tik deduzitzen den moduan, eta 5.7. irudian ikusten den moduan, jalkitze-abiadura esponentzialki handitzen da partikularen tamainarekin, eta soilik mikraren ordenako tamainetan hartzen ditu balio hautemangarriak. Hala ere, eta adierazi den moduan, tamaina txikiko partikulentzat garrantzi gutxiko efektu grabitatorioez gain, kontuan hartu behar dira osagai difusiboa eta turbulentua. Egiatan, eta erresistentzien analogiarekin jarraituz, (5.58) adierazpenari, zeinak partikulen kasurako jalkitze-abiadura ematen baitu, gehitu egin beharko litzaioke atal grabitazional bat, eta orduan, (5.58) honela geratuko litzateke:

$$v_{d,i} = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} + v_{s,i} \qquad (5.60)$$

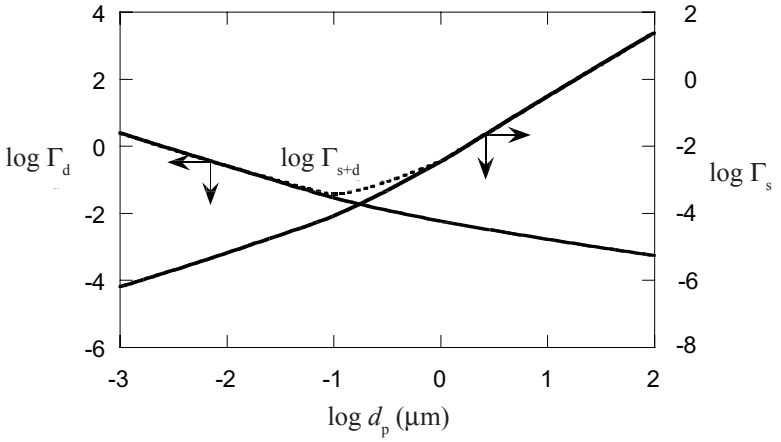
non i azpiindizea berrartu baita i partikula adierazteko, zeren eta bi batugaiak partikularen tamainaren funtzioak baitira. 5.7. irudian eman da batugai grabitazionalaren tamainarekiko aldaketa. Hemen ez da emango geruza estatikoan gertatzen den partikulen garraioa deskribatzen duen Browndar difusioaren prozesuen deskripzio kuantitatiboa, baina jakina da difusio-koefizientea, Stokes-Einstein legeak ematen duena, tamainaren inbertsoaren funtzioa dela:




**5.7. irudia. Cunningham-en koefizientearen eta jalkitze-abiaduraren aldaketak partikula esferikoen diametroarekiko, presio atmosferikoan eta 25 °C-an.**

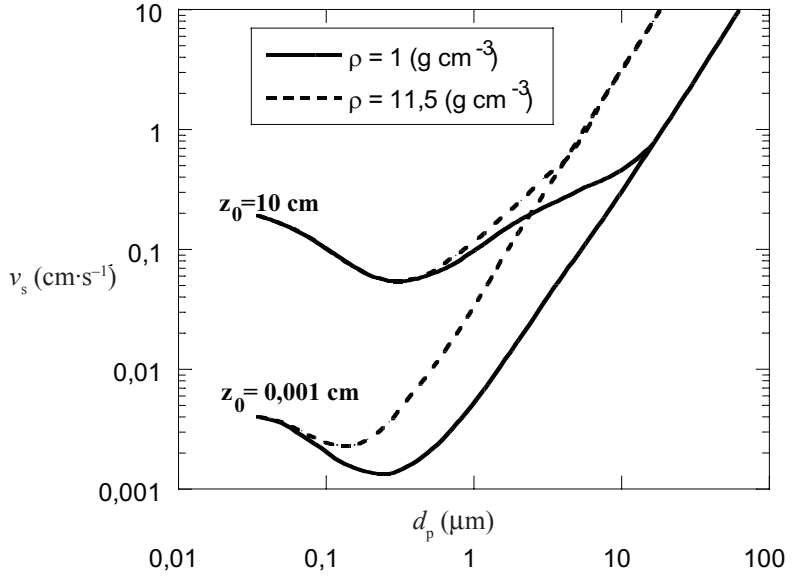
$$D = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d_p} \qquad (5.61)$$

eta horrek zera inplikatzen du: (5.60)-ko lehen batugaitik ondorioztatzen den partikulen fluxua, hots, mugikortasuna, partikularen tamainarekin gutxituz doala, batugai grabitatorioarekin gertatzen denaren kontrara, 5.8. irudian irudikatzen den moduan, non adierazi egin baita azalera-unitateko eta denbora-unitateko gainazal horizontal bat zeharkatzen duen partikula kopurua, difusioaren eta sedimentazioaren kausaz, gradientearen kontzentrazioa (kopurua bolumen-unitateko) unitatea deneko baldintzetan. 5.8. irudian ikusten den moduan, difusioaren eta jalkitzearen efizientzia bateratua minimoa da tamaina 0,05 eta 1 μm artekoa denean, eta hori haize-tuneletan enpirikoki konfirmatu izan da. Esperimentu horien emaitzak 5.9. irudian ematen dira gainazalaren zimurtasun desberdinentzat eta partikulen mutur-dentsitateentzat, kontzentrazio-neurriak gainazaletik 1 m-era determinatu direlarik. Zimurtasun eta dentsitate ertainek irudian ematen diren balioen balio tartekoak ematen dituzte. Behatu egiten da, tamaina handietan, emaitza esperimentalak bat datozela jalkitze-prozesutik espero zitekeen zuzen asintotikoarekin. Laburbilduz, bi dira partikulen jalkitze-prozesu nagusiak: sedimentazio grabitazionala, turbulentziak areagotua, eta difusio Browndarra. Lehena da mekanismo nagusia partikula handientzat: diametroa 2 μm-koa baino handiagoa duten partikulen kasuan bulkada hain da handia ezen gainazalean airearen molekulekin pairatzen dituzten kolisioek ez baitute haien mugimendutik desbideratzen. Tamaina tartekoa denean, 0,05 eta 2 μm artekoa, bi prozesuok efizientzia gutxikoak dira, eta partikulak denbora luzean esekita mantentzen dira atmosferan. Tamaina-tarte horretan difusio-prozesuaren eraginkortasun-gabezia beste prozesu honetan ere islatzen da, agregazioan (koagulazioan), eta




**5.8. irudia. Fluxuaren aldakuntza (partikula·cm$^{-2}$·s$^{-1}$) partikularen tamainarekiko. Difusio-fluxua ($\Gamma_d$), grabitazio-fluxua ($\Gamma_s$) eta bien batura ($\Gamma_{d+s}$) (Hinds, 1982), egokitua.**

horrek eragiten du atmosferako egonaldi-denborak luzeagoak izatea, aurrerago ikusiko den moduan. Nitratoz eta sulfatoz osatutako partikulak tamaina-tarte horren barruan daude, eta jalkitze lehorraren bidez oso motel desagertuz doaz, abiadurak $10^{-4}$ $m \cdot s^{-1}$-eko ordenakoak izanik, hau da, kontaminatzaile gaseosoen abiadura baino hamar aldiz txikiagoak (ikus 5.6. taula). Atmosferatik haiek desagertzeko modurik probableena jalkitze hezea da (hurrengo atalean ikusiko da). 5.9. iruditik deduzitu ahal den beste ondorio bat zera da, zimurtasunak jalkitze-abiadura areagotu dezakeela, eta, horrela, partikulak biltzeko unean, landaretza altua efizienteagoa dela baxua (belarra) baino, zeren eta zuhaitzen eta zuhaixken enborrak eta hostoak iragazkien moduan aritzen baitira, partikulak inpaktuz atzemanez. Behatu da, halaber, 10eko faktore bat espezie gaseosoen eta partikulen jalkitze-abiaduren artean, horma desberdinen gainean, $^{222}$Rn-aren familiarentzat (§2.14): balioak, itsatsi gabeko frakzioarentzat, 3-5 $m \cdot h^{-1}$-ekoak izanik (haizearen abiadurarekin areagotu egiten direnak), eta itsatsitako frakzioarentzat, 0,2-0,5 $m \cdot h^{-1}$-ekoak izanik (eta haizearen eragina hain agerikoa ez izanik) (Leung *et al.,* 2000). Jadanik adierazi den moduan, landaretza efektiboa da partikulen bilketan eta haiek atmosferatik idokitzeko. Horrela, kalkulatu egin da AEBko zuhaitzek eta zuhaixkek atmosferatik urtero 215.000 t PM (Particulate Matter, materia-partikulen eran), gutxi gorabehera, kentzen dituztela (Novak *et al.,* 2006), edo/eta hirietako gainazalen laurden batean arbolak landatuz, MP-10en atmosferako kontzentrazioa, % 2 eta % 10 artean murriztuko litzatekeela (McDonald *et al.,* 2007). Aerosolek atmosferan egindako




**5.9. irudia. Partikulen jalkitze-abiaduren aldaketa, tamainarekiko, dentsitatearekiko eta gainazalaren zimurtasunarekiko (Sehmel, 1980), egokitua.**

kontaminazioaren kontra landaretzak suposatzen duen erremedio horren gainean sakonduz, ugariak dira zenbait zuhaitz-espezieren egokitasunez egindako azterketa bibliografikoak. Erraztuz, eta adibide moduan, oraintsuko landa-lan batean (A. Saebo *et al.,* 2012), PM-10en, PM-2,5en eta PM-0,2en metaketak neurtu dira 22 espezietako zuhaitzen orrietan eta 25 espezietako zuhaixken orrietan, eta lortu den ondorioa zera izan da, zuhaitz-espezie efizienteenak hauek direla: *Pinus mugo* (mugo pinua, pinu beltza), *Pinus sylvestris* (pinu gorria), *Taxus media* (hagina), *Taxus baccata* (hagin beltza) eta *Betula pendula* (urkia); eta zuhaixken artean, *Stephanandria incisa*; eta efizientzia baxuenekoak beste hauek: *Acer platanoides* (astigar zorrotz edo errege-astigarra), *Prunus avium* (gereziondoa) eta *Tilia cordata* (ezki hostotxikia). Nahiz eta ematen duen zuhaitz hostozabalek izan behar dutela materialen jalkitzerako efektiboenak, aipatutako ikerketan ikusi da hostoen kalitatea dela kontuan hartu behar dena: landarearen efektibitatean faktore determinatzaileak dira ilez eta ezkoz estalita egotea.

Jalkitze hezearen prozesuetara pasatu baino lehen, komeni da tratatzea, era kuantitatibo batean, partikulen agregazio-prozesua, jadanik 2. kapituluan aipatu zena, zeren eta, nahiz eta partikulen asoziazioak ez eragin partikulen material-kantitatearen gainean, bai eragiten duela haien tamainen distribuzioaren funtzioan, eta, tamainak aldatzen diren heinean, partikulek atmosferan duten egonaldi-denborak aldatu egiten dira.

### *5.14. PARTIKULEN KOAGULAZIOA*

Bi partikula elkarrekin agregatu daitezen, elkarrekin talka egin behar dute. Suposatuz kolisio guztiak efektiboak direla, hau da, talka guztiek agregatuak ematen dituztela, zera deduzitu daiteke: 1 motako (1 tamaina, diametroa $d_{p1}$) partikula esferikoen eta 2 motako (2 tamaina, diametroa $d_{p2}$) partikula esferikoen arteko koagulazio-abiadura, bolumen-unitateko, bi partikula mota horien arteko kolisio-frekuentziaren berdina izango da, eta frekuentzia hori bi partikula moten kontzentrazioen proportzionala izango da (kontzentrazioak: partikula kopuruak bolumen-unitateko):

$$\Gamma_{12} = K_{12} N_1 N_2 \tag{5.62}$$

non $K_{12}$, proportzionaltasun-konstantea baita, eta partikulen tamainen funtzioa da (kolisioaren gurutze-sekzioa) eta haien mugikortasunena ere (difusio-koefiziente browndarrak). Zehazki:

$$K_{12} = 2\pi(dp_1 + dp_2)(D_1 + D_2) \tag{5.63}$$

non $D_1$ eta $D_2$, 1 motako eta 2 motako partikulen difusio-koefizienteak baitira, hurrenez hurren.

Aerosolek ez dute partikula-tamaina bakarra, baizik eta, jakina denez, tamaina desberdineko partikulen nahaste bat dira distribuzio-funtzio batek definitua, eta funtzio hori denborarekin aldatuz joango da, agregatuak kolisioz formatuz doazen heinean. $t$ denbora batean, $k$ tamainako agregatuak forma daitezke $i$ tamainako partikulen eta $k - i$ tamainako partikulen arteko kolisioz, eta $k$-meroen formazio-abiadura kolisio desberdinen abiaduren batura izango da, eta formazio-abiadura hori denborarekin aldatuz joango da $i$ eta $k - i$ tamainako partikulen kontzentrazioa aldatuz joango delako:

$$\Gamma_k(t) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{k-1} K_{i,k-i} N_i(t) N_{k-i}(t)$$

non ½ faktorea agertzen baita kolisio bera bi aldiz ez kontatzeko: $i$-rena $(k-i)$-rekin eta $(k-i)$-rena $i$-rekin. Era berean, $t$ denbora-unean, $k$ tamainako agregatuak desagertuz doaz, enparau partikulekin kolisionatzen dutelako. Agregatuen desagertze-abiadura honela adieraziko da:

$$\Gamma_k(t) = -N_k(t)\sum_{i=1}^{\infty} K_{i,k} N_i(t)$$

Ondorioz, $k$ tamainako agregatuen formazio-abiadura goiko bi adierazpenen batura izango da:

$$\frac{dN_k(t)}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{k-1} K_{i,k-i} N_i(t) N_{k-i}(t) - N_k(t)\sum_{i=1}^{\infty} K_{i,k} N_i(t)$$

Printzipioz, ez dago ekuazio horren ebazpenik, eta soilik lor daitezke ebazpen hurbilduak. Horrela, suposatuz $K_{i,k} = K$ dela, goiko adierazpena honela geratzen da:

$$\frac{dN_k(t)}{dt} = \frac{1}{2}K\sum_{i=1}^{k-1} N_i(t) N_{k-i}(t) - N_k(t)K\sum_{i=1}^{\infty} N_i(t) \qquad (5.64)$$

non berdintzaren bigarren ataleko azken batukaria, partikulen kopuru totala, $N(t)$, da. Goiko adierazpen horiek batzen badira $k = 1$etik $k = \infty$-raino, zera lortzen da:

$$\sum_{k=1}^{k=\infty} \frac{dN_k(t)}{dt} = \frac{dN(t)}{dt} = \frac{1}{2}K\sum_{k=1}^{k=\infty}\sum_{i=1}^{k-1} N_i(t) N_{k-i}(t) - \sum_{k=1}^{k=\infty} N_k(t) K N(t) = -\frac{1}{2}KN^2(t)$$

eta hori, bigarren ordenako ekuazio bat da. Ekuazio diferentzialaren integrazioa, $t = 0$-tik $[N(t = 0) = N_0]$ $t$-ra:

$$\frac{1}{N(t)} - \frac{1}{N_0} = Kt$$

Partikula baten batez besteko bizitza, hots, koagulazio-denbora, $\tau_c$, partikulen populazioa erdira gutxitzen den denbora izango da:

$$\tau_c = \frac{2}{KN_0} \tag{5.65}$$

eta aerosolaren partikulen kontzentrazioarekin gutxitu egiten da.

Baldin hasierako istantean partikula guztiak txikiak badira (1 tamaina), $N_0 = N_1(0)$, orduan (5.64) ekuazioa ebatz daiteke, eta horrela lortzen da distribuzio-funtzioaren aldakuntza denborarekin:

$$N_k(t) = \frac{N_0\left(t/\tau_c\right)^{k-1}}{\left\{1+\left(t/\tau_c\right)\right\}^{k+1}} \quad k = 1,2,...,\infty$$

eta $(t/\tau_c) >> 1$ denean, erraztu egiten da:

$$N_k(t) = \frac{N_0}{\left(t/\tau_c\right)} = \frac{2}{K\,t}$$

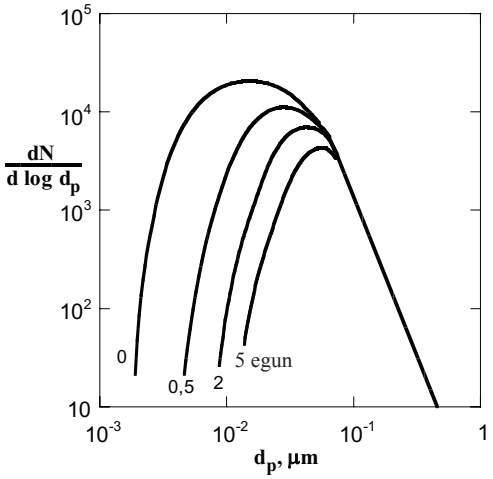
Suposatuz hasierako tamainen banaketa funtzio esponentzial bat dela:

$$N(v,0) = Ae^{-Bv}$$

non $v$, partikulen bolumena baita ($v = k\ v_1$), eta $N(v,\ t)\ \mathrm{d}v$: $v$ eta $v + \mathrm{d}v$ arteko bolumeneko partikula kopurua, bolumen-unitateko; orduan, (5.64) ekuazioa ebatz daiteke, eta horrela koagulazio jarraituaren ekuazioa lortzen da:

$$N(v,t) = \frac{N_0}{V_0\left(1+\left[t/\tau_c\right]\right)^2} e^{-\frac{v}{V_0\left(1+\left[t/\tau_c\right]\right)}}$$

non $N_0$ eta $V_0$, hasierako partikulen kopurua eta bolumena baitira, bolumen-unitateko, hurrenez hurren. 5.10. irudian ematen da, koagulazioa duen aerosol batentzat, banaketa-funtzioaren bilakaera denborarekiko. Behatzen denez, partikula txikiak, diametroak μm baten milarenak eta ehunenak izanik, oso bizkor desagertzen dira, baina, hala ere, banaketaren funtzionalitatea mantendu egiten da.




**5.10. irudia. Aerosol baten partikulen banaketa-funtzioaren aldakuntza, denborarekiko, koagulazioaren kausaz (Butcher eta Charlson, 1972), egokitua.**

## *5.15. PARTIKULEN EGONALDI-DENBORAK ATMOSFERAN*

(5.65) ekuaziora itzuliz, i tamainako aerosol monodispertso batentzat, $K = K_{i,i}$, eta honen balioa (5.63)-ren arabera, hau izango da:

$$K = 8\pi D d_p$$

non partikulen diametrotik, $d$, eta difusio-koefizientetik, $D$, i azpiindizea kendu egin baita. Azken hori, $D$, Stokes-Einstein ekuazioaren bidez eman daiteke ((5.61) ekuazioa), eta, ikusten denez, ondoko hauen funtzioa da: inguruaren biskositatea, tenperatura eta koefiziente zuzentzaile bat, $C_c$, zeinaren funtzionalitatea partikularen tamainarekin, presio atmosferikoan eta 25 °C-an, 5.7. irudian adierazi baitzen. Horrela, aerosol baten $d_p$ diametroa duten partikulentzat batez besteko bizitza-denbora (koagulazioz), honela adieraziko da:

$$\tau_c = \frac{1}{4\pi D d_p N_0} \qquad (5.66)$$

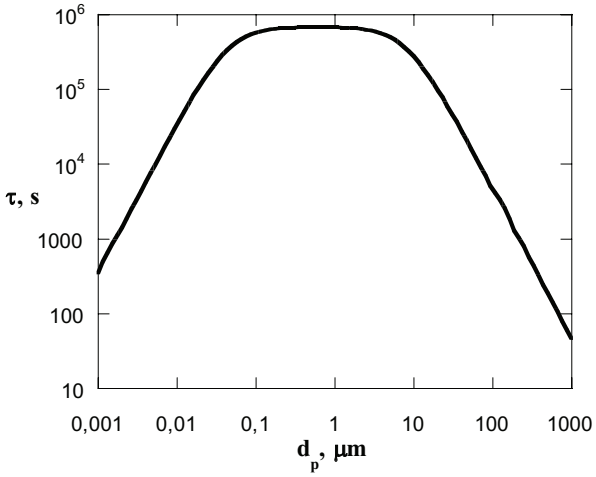
eta hori izango da denbora baldin ez bada gertatzen atmosferatik partikularen desagertzea eragiten duen beste prozesuren bat, hala nola haren jalkitzea edo deposizioa lurraren gainazalean. Beraz, banakako partikulen egonaldi-denbora totala honela adierazi ahal izango da:

$$\frac{1}{\tau} = \sum \frac{1}{\tau_{proc.}}$$

non $\tau_{proc.}$, partikulak desagerrarazten dituzten prozesu desberdinen bizitza-denborak diren, hala nola koagulazioa, sedimentazioa, jalkitze hezea... Nahiz eta (5.66) ekuazioaren garapenarekin koagulazio-prozesutik ondorioztatutako bizitza-denbora kuantifikatu egin nahi izan den arren, eta sedimentazioaren kausazko egonaldi-denbora sedimentazio-abiaduretatik ebaluatu egin zitekeen arren (ikus (5.59)), jalkitze hezearen zein jalkitze lehorraren prozesuetan parte hartzen duten prozesu dinamikoen konplexutasunak zaila egiten du arrazoizko estimazio bat lortzea, banakako partikulek atmosferan duten egonaldi-denboraren kontzeptu teorikoan oinarritua. Hala ere, badaude adierazpen enpirikoak, nahiko kontrastatuak, hala nola (Jaenicke, 1894):

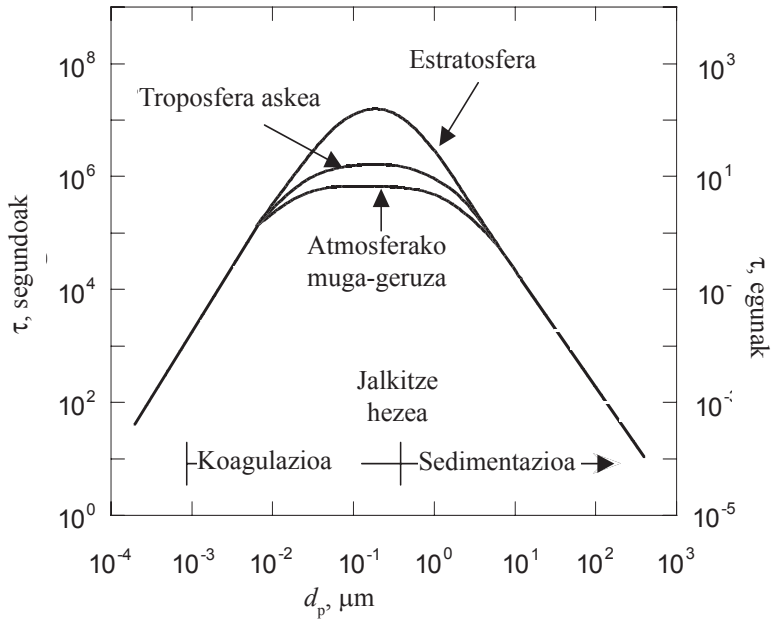
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\mathrm{C}}\left(\frac{d_\mathrm{p}}{d}\right)^{2} + \frac{1}{\mathrm{C}}\left(\frac{d_\mathrm{p}}{d}\right)^{-2} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{hez.}}} \qquad (5.67)$$

non C, konstante bat den, eta haren balioa $1{,}28 \times 10^8$ s; $d$, normalizazio-diametro bat, $d = 0{,}6$ μm; eta jalkitze hezeko prozesuetan suposatzen da egonaldi-denbora $\tau_{hez.} = 6{,}91 \times 10^5$ s, hots, oinarri teorikorik ez duen denbora konstante bat, gero ikusiko den moduan. 5.11. irudian ematen dira Jaenicke-ren adierazpen enpirikotik espero daitezkeen egonaldi-denborak. Ikusten denez, egonaldi-denbora maximoa da (4 eta 5 egun ingurukoa) tamaina μm baten hamarrenen eta unitateen ordenakoa denean, eta hori ados dago tamaina horietara difusio- eta sedimentazio-prozesuen ekarpen bateratuak eginiko minimizazioarekin, eta hori agerian jarri zen 5.8. eta 5.9. irudietan.




**5.11. irudia. Atmosferako partikulen egonaldi-denboraren aldakuntza tamainarekiko, $p = 1$ atm denean, eta (5.67) ekuazioaren arabera.**

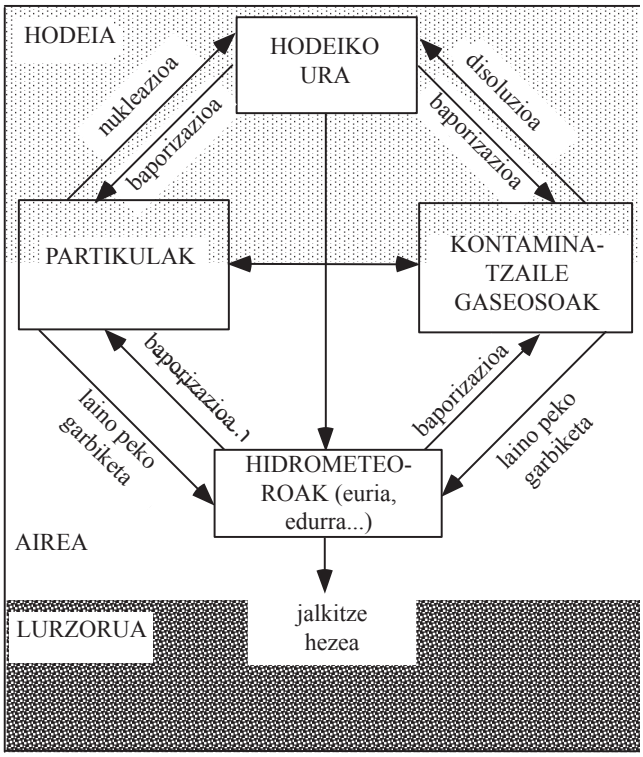
Zehazkiago, tamaina-tarte horretan, atmosferatik partikulak desagerrarazteko prozesu nagusia jalkitze hezea da. (5.67) ekuazioko konstanteen balioak atmosfera bateko presioaren kasura aplika daitezke, hau da, balio horiek atmosferako muga-geruzan partikulak desagertzeko balioak dira. Atmosferaren altura handiagoetan egonaldi-denborak luzeagoak dira, zeren eta, alde batetik, partikulen kontzentrazioa gutxitu egiten baita, eta horrela agregazioa ahalbidetzen duten kolisio-prozesuak gutxitu egiten dira; eta bestetik, ez dirudi altuerarekin gertatzen diren presioaren eta tenperaturaren gutxitzeek eragin nabarmenik dutenik difusio-prozesuetan; eta altuerarekin bai gutxitzen dena zera da: hidrometeoroen frekuentzia. Horrela, eta jadanik adierazi den bezala, atmosferako muga-geruzan egonaldi-denborak astebete ingurukoak (edo laburragoak) diren artean, troposferan, eta haren gainean, denborak 200 egunen ordenakoak dira, 5.12. irudian ematen den moduan. Aerosolen atmosferako egonaldi-denboren adibide praktiko bat Fukushimako ezbeharretik ondorioztatutakoa da. Hartan, atmosferara $^{137}Cs$ eta $^{131}I$ egotzi ziren, gizakiaren osasunerako bi erradionuklido kezkagarri. Lehenean zentratuz (batez besteko bizitza, 30 urte), sulfatozko aerosoletara itsatsi zen, 0,1 eta 2 μm-ko tamainakoak (metatze-modua), eta horregatik, erradionuklidoaren atmosferako kontzentrazioaren bilakaerak ahalbidetu egin zuen haren batez besteko egonaldi-denbora atmosferan: 10,0-13,9 egun = (8,6-11,4) × $10^5$ s (Kristiansen *et al.,* 2012); denbora hori aerosolaren egonaldi-denborarekin parekagarria da, 5.11. eta/edo 5.12. irudietatik espero zitekeenarekin ados.




**5.12. irudia. Partikulen egonaldi-denborak, altuera desberdinetan, eta haien tamainen funtzioz (Baltensperger eta Nyeki, 1998), egokitua.**

## *5.16. JALKITZE HEZEA*

Jadanik 50eko hamarkadan, antzemana zen euriaren eragina atmosferaren kontaminazioaren gutxitzearen gainean, eta denok behatu izan dugu euria edo elurra egin ondoren aireak garbiagoa ematen duela. Jadanik adierazita dagoenez, «jalkitze hezea» terminoak azalaltzen du atmosferako kontaminatzaileak (gaseosoak eta aerosolak) lurraren gainazalera iristen direla hidrometeoroek garraiatuta. Aurreko paragrafoan prozesuen aniztasunean sakondu egin da, eta haietariko bat garraioa da, bukaerakoa, zeren eta lehenago gertatu behar izan dira kontaminatzailearen eta ur-tanten arteko interakzioa eta sistemaren egonkortzea. Prozesuak askotarikoak eta konplexuak dira, zeren eta sistema bera konplexua baita. Sistema multifasikoa da, fase gaseosoa, solidoa (aerosolak), likidoa (hodeietako tantatxoak eta euri-tantak) ditu; eta haien artean askotariko prozesuak gertatzen dira, 5.13 irudiak islatu nahi duen moduan. Irudi horrek 5.1. irudiarekin nolabaiteko antzekotasuna du, kapitulu honen hasieran zegoena. Irudia ez gainkargatzeko, ez dira sartu kontaminatzaileek fase desberdinetan paira ditzaketen prozesu kimikoak, hala nola euri azidoen formazioa, zeina osteko kapitulu batean tratatuko baita, eta han ikusiko da nola $SO_2$-aren $H_2SO_4$-rainoko oxidazioa gertatzen den bai fase gaseosoan eta bai fase likidoan, eta gainera, solidoek katalizatuta.

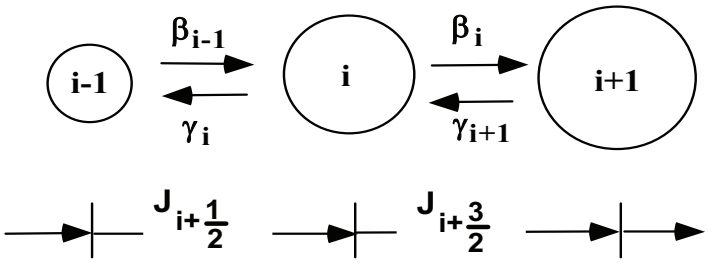



**5.13. irudia. Jalkitze hezean parte hartzen duten prozesu batzuen eskema (Seinfeld eta Pandis, 1988), egokitua.**

5.13. irudiko prozesuetatik batzuk jadanik aztertuak izan dira, hala nola gasen disoluzioa likidoetan (eta horren oreka, Henry-ren legea baino ez da, kapitulu honetan bertan tratatua izan dena), eta beste prozesu batzuk arraste-prozesuak dira. Nahiz eta agian soberan egon —zeren eta hobe atmosferako fisikaren edo Mikrometeorologiaren hesparruetan sartzen baita—, nukleazio-prozesuei tarte txiki bat eskainiko zaie, hodeien formazio-prozesuen barruan, haiek partikulen jalkitzean daukaten inplikazioengatik.

## *5.17. NUKLEAZIOA*

Nukleazioa gerta daiteke bai substantzia arrotzen absentzian zein presentzian. Lehen kasuan, hots, nukleazio homogeneoaren kasuan, baporea kondentsatu egiten da baporearen molekulez formatutako enbrioien gainean. Bigarren kasuan, nukleazioa substantzia arrotz baten gainean gertatzen da (partikula solidoak edo ioiak). Lehen kasurako ugariak dira tratamendu teorikoak, termodinamikoak zein zinetikoak. Nukleazio homogeneoaren prozesuaren teoria klasikoan suposatu egiten da molekulak agregatuak eratuz asoziatzen direla (clusterrak), eta une jakin batean sisteman tamaina desberdinetako agregatuak egongo dira, tamaina txikiagokoen hazkuntzaz edo tamaina handiagokoen baporazioz sortuak, 5.14. irudiko eskemak erakusten duen moduan:




**5.14. irudia. Agregatuen formazio-baporizazioaren eskema.**

i tamainako agregatuen kopuru-kontzentrazioa denborarekin aldatu egingo da, eta *t* denbora-une jakin batean, $N_i(t)$ kalkulatu ahal izango da abiadura-ekuaziotik abitatuta:

$$\frac{dN_i}{dt} = \beta_{i-1}N_{i-1} - \gamma_i N_i - \beta_i N_i + \gamma_{i+1}N_{i+1} \qquad (5.68)$$

eta, ikusten denez, prozesu zuzenen eta inbertsoen abiadura-konstanteen funtzioa da. i tamainako agregatuak, i+1 tamainako agregatu bilakatzeko abiadura netoa honela etorriko da:

$$J_{\mathrm{i}+\frac{1}{2}} = \beta_{\mathrm{i}} N_{\mathrm{i}} - \gamma_{\mathrm{i}+1} N_{\mathrm{i}+1}$$

Baldin eta emandako *S* saturazio batean (emandako molekula monomerikoen kontzentrazioa) suposatzen bada agregatuen kontzentrazioak egoera estazionario batean daudela, orduan, (5.68) ekuazioaren lehen gaia zero da, eta fluxu guztiek berdin 1 $J$ izan beharko dute:

$$J_{\mathrm{i}+\frac{1}{2}} = J \text{ (edozein i-rentzat)}$$

*J* da nukleazio-abiadura, eta adierazi egin daiteke abiadura zuzenaren eta inbertsoaren konstanteen funtzio moduan eta molekula monomerikoen kontzentrazioaren funtzio moduan, ondoko adierazpenaren bidez:

$$J = \frac{N_1}{\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{i}=\infty} \frac{1}{\beta_{\mathrm{i}} \varphi_{\mathrm{i}}}} \tag{5.69}$$

non $\varphi_{\mathrm{i}}$, abiadura zuzenaren eta inbertsoaren konstanteen arteko erlazio bat baita:

$$\varphi_{\mathrm{i}} = \frac{\beta_{\mathrm{i}-1}}{\gamma_{\mathrm{i}}} \varphi_{\mathrm{i}-1} = \prod_{k=1}^{k=\mathrm{i}-1} \frac{\beta_k}{\gamma_{k+1}} \tag{5.70}$$

*J*-ren kalkulua egiteko, beharrezkoa da, beraz, $\beta_{\mathrm{i}}$-ren eta $\gamma_{\mathrm{i}}$-ren (edo $\varphi_{\mathrm{i}}$-ren) balioak jakitea. Abiadura zuzenaren konstanteak, $\beta_{\mathrm{i}}$, teorikoki kalkulatu ahal izango dira kolisioen teoriaren bidez, zeren eta i tamainako asoziatuen eta monomeroen arteko kolisioen frekuentzia izango baitira:

$$\beta_{\mathrm{i}} = z_{1\mathrm{i}} = \left(\frac{8\pi kT}{m_{1\mathrm{i}}}\right)^{1/2} \sigma_{1\mathrm{i}}^2 N_1 N_{\mathrm{i}} = \left(\frac{kT}{2\pi m_1}\right)^{1/2} \left(1+\frac{1}{\mathrm{i}}\right)^{1/2} \left(1+\mathrm{i}^{1/3}\right)^2 a_1 N_1 \tag{5.71}$$

non $a_1 = 4\pi\left(\frac{3v_1}{4\pi}\right)^{2/3}$ zera izango da: $v_1$ bolumena eta $m_1$ masa duten monomeroen azalera. Aurreko adierazpen hori, asoziatu gabeko espezieen presio partzialaren funtzioz, $p_1$, jar daiteke, zeren eta $p_1 = N_1 kT$, eta beraz:

$$\beta_{\mathrm{i}} = \frac{p_1}{(2\pi m_1 kT)^{1/2}} \left(1+\frac{1}{\mathrm{i}}\right)^{1/2} \left(1+\mathrm{i}^{1/3}\right)^2 a_1$$

Goiko ekuazio horretan, $p_1$-ren ordez, $S$ saturazio-mailaren funtzioa jar daiteke, zeren eta $S = \frac{p_1}{p_1^*}$ baita, eta $\beta_i$ delakoa, adierazi ahal izango da dagokion abiadura-konstantearen funtzioz, saturazio-baldintzetan:

$$\beta_i = S\beta_i^* = \frac{p_1^*}{(2\pi m_1 kT)^{1/2}}\left(1+\frac{1}{i}\right)^{1/2}\left(1+i^{1/3}\right)^2 a_1 \qquad (5.72)$$

Goiko $\beta_i$-ren eta $\beta_i^*$-ren arteko erlazioa ezagututa, eta kontuan hartuta baporazio-abiadura ez dagoela monomeroaren presio partzialaren menpe, hots, $\gamma_i = \gamma_i^*$ betetzen dela, (5.70)-eko $\varphi_i$ honela adierazi ahal izango da abiadura-konstanteen funtzioz, saturazio-baldintzetan:

$$\varphi_i = S^{i-1}\prod_{k=1}^{k=i-1}\frac{\beta_k^*}{\gamma_{k+1}^*} \qquad (5.73)$$

non $\frac{\beta_k^*}{\gamma_{k+1}^*}$, izatez, ondoko orekaren konstantea baita: $ASOZ_i + MON \rightleftarrows ASOZ_{i+1}$ eta bigarren atalaren biderkadura, i tamainako asoziatu baten formazioaren oreka-konstante globala baita, i monomero molekulatik abiatuta: $i\ MON \rightleftarrows ASOZ_i$. Oreka-konstantearen balioa, goiko prozesuaren Gibbs-en energia askearen aldakuntzaren balioarekin, $\Delta G_i$, dago erlazionatuta, eta horrela, (5.73) honela geratzen da:

$$\varphi_i = S^{i-1}e^{-\Delta G_i/kT} \qquad (5.74)$$

Nukleazioaren teoria klasikoak suposatzen du goiko prozesu hori, hots, i tamainako agregatu baten formazioa i monomero molekuletatik abiatuta, ondoko sekuentzian zehar gertatzen dela. Hasteko, i molekulak fase gaseosotik (presio partziala, $p_i^*$) fase likidora pasatzen direla, presio berean, eta horrek suposatzen du energia askearen aldaketa nulua dela, zeren eta bi faseok orekan baitaude saturazio-presioan, eta (5.2) eta (5.7) gogoratuz:

$$\mu_i(p_i,T) = \mu_i^0(T) + RT\ln\frac{p_i}{p^0} \quad ; \quad \mu_i^L(p,T) = \mu_i^0(T) + RT\ln\frac{p_i^*}{p^0}$$

beraz, egoera gaseosotik egoera likidora pasatzeak dakar Gibbs-en energia askearen aldaketa hau:

$$\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{G}} - \mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{L}} = RT \ln \frac{p_{\mathrm{i}}}{p_{\mathrm{i}}^{*}} = RT \ln S \tag{5.75}$$

eta $p_{\mathrm{i}} = p_{\mathrm{i}}^{*}$ ($S = 1$) denean (eta hori da gure kasua), $\Delta G = 0$ da.

Gero, i molekula dituen tantatxoa likidotik banandu egiten da, eta horrek likido-gas interfaze baten sorrera dakar. Gainazal honen sorrerarekin asoziatutako energia askearen aldaketa hau izango da:

$$\Delta G_{\mathrm{i}} = \sigma a_{\mathrm{i}} \tag{5.76}$$

non σ, interfazeko tentsioa baita, eta $a_{\mathrm{i}}$, i tamainako tantatxoaren gainazala, eta, esferikoa bada, monomero likidoaren bolumenaren, $v_{\mathrm{i}}$, funtzioz adieraz daiteke, ondoko adierazpenaren bidez:

$$a_{\mathrm{i}} = \left(36\pi\right)^{1/3} v_1^{2/3} \mathrm{i}^{2/3}$$

Nukleazio-abiadura, (5.69), kontuan hartuta (5.72), (5.73), (5.74) eta (5.75) ekuazioak, honetan transformatzen da:

$$J = \frac{N_1}{\beta_{\mathrm{i}}^{*} \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{i}=\infty} S^{\mathrm{i}} e^{-\sigma a_{\mathrm{i}}}} \tag{5.77}$$

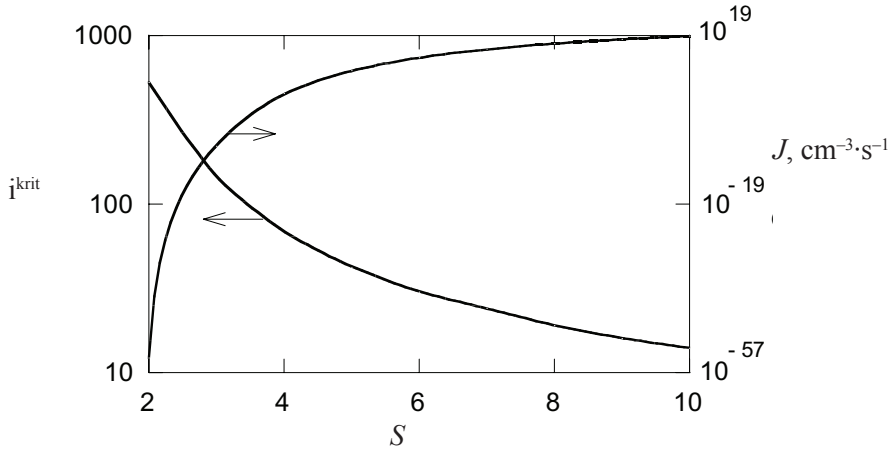
Goiko adierazpenean, $\beta_{\mathrm{i}}^{*}$ delakoa gutxi aldatzen da i-rekiko, baina ez da horrela gertatzen $S^{\mathrm{i}}$-rekin eta $e^{-\sigma a_{\mathrm{i}}}$ -rekin, zeintzuk esponentzialki aldatzen baitira, lehena handiagotuz eta bigarrena gutxiagotuz. Zehazki, $S^{\mathrm{i}} e^{-\sigma a_{\mathrm{i}}}$ biderkadura, hasiera batean gutxitu egiten da eta, minimo bat lortu eta gero, hazi egiten da. Minimoa gertatzen da asoziatuaren tamaina kritiko batean, $\mathrm{i}^{\mathrm{krit}}$:

$$i^{\mathrm{krit.}} = \frac{32\pi v_1^2 \sigma^3}{3(kT)^3 (\ln S)^3} \tag{5.78}$$

Baldintza kritikoa kontuan hartzen bada, $\beta_{\mathrm{i}^{\mathrm{crit.}}}^{*}$ ebaluatu egin daiteke eta $J$ adierazi aldagai kritikoen funtzioz, (5.77)-ko batukaria kalkulatu ahal izango da, eta bukaerako balioa, $a_1$ delakoa, $v_1$-ren eta $m_1$-ren funtzioz adierazi ondoren, hau izango da:

$$J = \left( \frac{2\sigma N_1^4}{\pi m_1} \right)^{1/2} \frac{v_1}{S} e^{-\frac{16\pi v_1^2 \sigma^3}{3(kT)^3 (\ln S)^2}} \tag{5.79}$$

5.15. irudian ematen da (5.78) eta (5.79) ekuazioen aplikazioa, urarentzat eta 20 °C-an. Ikus daitekeenez, asoziatuen tamaina kritikoa gutxituz doa *S* handituz doan heinean, eta alderantzizkoa gertatzen da nukleazio-abiadurarekin, zeinak balio hautemangarriak soilik lortzen baititu gainsaturazioak % 300-400 ingurukoak direnean.




**5.15. irudia. Asoziatuen tamaina kritikoaren eta nukleazio-abiaduraren aldakuntzak, saturazio-graduarekin, urarentzat eta 20 °C-an.**

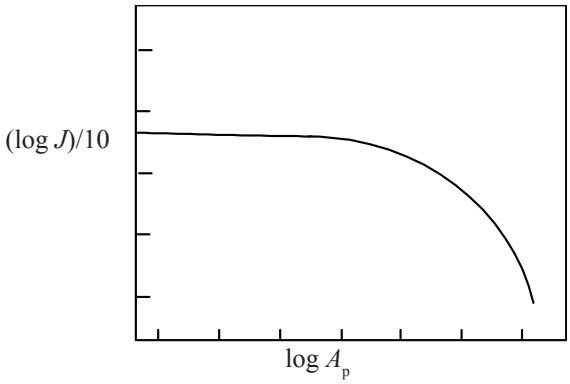
Partikulen presentzian, 5.14. irudian eskematikoki aurkeztutako adizio- eta baporizazio-prozesuez gain, gertatzen diren interakzioak (kolisioak) gehitu egin beharko dira, hau da, alde batetik partikulek eta bestetik molekula monomerikoek zein i tamainako asoziatuek elkarrekin interakzionatzen dute, eta horrek zera erakarriko du, haien kopurua gutxitu egingo dela, eta ondorioz, nukleazio homogeneoaren abiadura ere gutxitu egingo da, eta anulatzera irits daiteke, baldin partikula kopurua mahiko handia bada. Zehatzago, i tamainako agregatuek —$N_i$ kontzentrazioan daudenak— $r_p$ erradioko partikulekin —$N_p$ kontzentrazioan daudenak— duten kolisioen frekuentzia hau izango da, baldin $m_p >> m_i$ bada:

$$\Gamma_{ip} = (8\pi kT)^{1/2}\left(\frac{1}{m_i}+\frac{1}{m_p}\right)(r_i + r_p)^2 N_i N_p \approx \left(\frac{kT}{2\pi m_i}\right)^{\frac{1}{2}} A_p N_i$$

eta non $A_p$, bolumen-unitatean dauden partikula guztien gainazalaren azalera baita, eta gai hau (5.68)-ri gehitu egin beharko zaio i tamainako asoziatuen kontzentrazioaren denborarekiko bilakaera determinatzerakoan:

$$\frac{dN_i}{dt} = \beta_{i-1}N_{i-1} - \gamma_i N_i - \beta_i N_i + \gamma_{i+1}N_{i+1} - \left(\frac{kT}{2\pi m_i}\right)^{\frac{1}{2}} A_p N_i$$

Nahiz eta (5.79)-ren antzekoa den nukleazio-abiaduraren ebazpen analitikoa lortzea ezinezkoa izan, posiblea da ebazpen numerikoak lortzea $S$-ren eta $i^{krit}$-ren balio finkatuentzat, $A_p$-ren funtzionalitateak izanik 5.16. irudian eskematikoki emandakoaren erakoak, $J$-ren bariazioak hamarreko magnitude-ordenakoak izanik $A_p$-ren aldaketak unitateen magnitudekoak direnean.




**5.16. irudia. Nukleazio-abiadura homogeneoaren aldakuntza eskematikoa, partikulen gainazal-kontzentrazioarekiko.**

Atmosferan, nukleazio homogeneoaz gain, heterogeneoa ere gertatzen da. Are gehiago, eta jakina denez, beti daude presente aerosolen kantitate hautemangarriak, eta horien gainean agitzen da nukleazio heterogeneoa, eta homogeneoan baino gainsaturazio askoz baxuagoetan. Zenbait modelo teoriko daude nukleazio heterogeneoaren gainean, baina ez dirudi haien tratamendua egokia denik testuinguru honetan. Hala ere, badirudi egokia dela gogoeta labur bat egitea nukleazioaren alde energetikoen gainean, jadanik erdika iradokiak izan direnak, baina ez sakonduak. Fase gaseosoan dauden i molekula, i tamainako agregatu likido bat eratzeko igarotzearekin lotutako energia librea, (5.75)-en eta (5.76)-ren baturak emanda dator, eta batura horrek honako forma hau hartzen du agregatuaren erradioaren funtzioz:

$$\Delta G_i = 4\pi\sigma r_i^2 - \frac{4\pi kT \ln S}{3v_1} r_i^3 \qquad (5.80)$$

eta balioak jarraituki hazkorrak dira $S < 1$ denean; eta $S > 1$ denean, funtzioa hasieran hazkorra da eta gero deshazkorra. Azken baldintza horietan gertatzen da agregatuen formazioa, eta kurbaren maximoan sistema egoera metaegonkor batean dago. Agregatuari monomero bat gehitzen bazaio, $\Delta G$-ren balioa gutxitu egingo da, energia-kurbaren eskuineko hegaletik; eta monomero baten baporizazioak ere $\Delta G$-ren balioa gutxituko du, baina oraingoan energia-kurbaren ezkerreko hegaletik. Maximo izatearen baldintzatik kalkula daiteke langaren altuera kritikoa, eta $\Delta G^{krit}$-ren eta $r^{krit}$-ren balioak hauek dira:

$$\Delta G^{\text{krit.}} = \frac{4\pi\sigma (r^{\text{krit.}})^2}{3} \quad ; \qquad r^{\text{krit.}} = \frac{2\sigma v_1}{kT \ln S} \tag{5.81}$$

Hara, agregatuen formazio heterogeneoaren energia kritikoa, hots, gainazal lau baten gainean agregatuak kondentsazioz formatzen direnean (gainazalaren materiala eta kondentsatzen den materiala desberdinak izanik), formazioaren energia kritikoa, klasikoki, honela dator:

$$\Delta G^{\text{krit.,heter.}} = \Delta G^{\text{krit.}} f(\cos\theta) \tag{5.82}$$

non $f(\cos\theta)$ funtzioak, 0 eta 1 arteko balioak hartzen dituen, agregatuaren eta gainazalaren arteko angeluaren arabera. $f = 0$ da $\theta = 0°$ denean, eta $f = 1$ da $\theta = 180°$ denean. Hau da, $\theta = 0°$ denean, langa energetikoaren balioa zero da, eta nukleazioa gertatuko da gainsaturazio-baldintzetara iritsi bezain pronto. Soilik kontaktu-angeluak 180°-koak direnean, ez dira aldatuko nukleazio heterogeneoaren baldintza energetikoak nukleazio homogeneoaren baldintzekiko. Laburtuz, kontaktu-angeluen espektro osoa kontuan hartzen denean, nukleazio heterogeneoaren langa energetikoa baxuagoa da homogeneoaren langarekiko, gainsaturazio txikiagoetan hasten da, eta erradio eta agregazio txikiagoetan ere.

Laburbilduz, 5.15. irudian erakutsi den moduan, soilik gainsaturazio oso altuetan (%-tan, ehunka) da hautemangarria tantatxoen formazio homogeneoa aire puruan; are gehiago, kontaminatzaileen presentziak (aerosolak) areagotu egiten du nukleazio homogeneoaren gutxipena, eskematikoki 5.16. irudian eman zen moduan. Nukleazio homogeneoaren garrantzia, baldin eta badauka, soilik hasten da detektagarria izaten gainsaturazio oso altuetan (% 200 baino handiagoak), baldintza naturaletan ohikoak ez direnak. Hortik dator partikulek duten garrantzia hodeien formazioan. Partikula bat, hodeien tantatxoak formatzeko kondentsazio-nukleo moduan baliagarria izan dadin, haren tamainaren, konposizioaren eta gainsaturazio lokalaren funtzioa da. Partikulak, emandako gainsaturazio-gradu batean, aktiba badaitezke eta hodeien tantatxo bilaka badaitezke, orduan, hodeien kondentsazio-nukleo (HKO) izenarekin ezagutzen dira, eta eskuarki aerosola osatzen duten partikulen frakzio bat baino ez dira izango. Enparaua airean mantenduko da, hodeiaren tantatxoen artean: aerosol interstizial deritzo. Horrela, beraz, hodeiaren barruan partikulen frakzio bat dago (urarekin zein gabe) aerosol interstiziala dena, aktibatuta ez dagoena, eta beste frakzio bat dago, aktibatua (tamaina handiagokoak), hodeiaren tantatxoen nukleoak osatzen dituztenak, eta handiagoa da zenbat eta handiagoa izan inguruaren gainsaturazioa. Zehatzago, hodei bateko kondentsazio-nukleoen kontzentrazioa (partikula/$m^3$), aerosol batean, saturazioarekin erlazionatzen da, ondoko ekuazioarekin:

$$\text{HKO}(S) = \text{C}(S - 100)^{\text{k}}$$

non $S$, ehunekoan adierazten baita; eta C (HKO-aren kontzentrazioaren balioa, gainsaturazioa % 1 denean) eta k, konstante enpirikoak dira, aerosol motaren

arabera. C-ren balioak handiagoak dira lurrean itsasoan baino, eta haren batez besteko balioa, kontinenteen gainean eta Ipar hemisferioan, 200-2.000 $cm^{-3}$ tartean dago, eta ozeanoen gaineko balioa, 100 $cm^{-3}$ ingurukoa da; horrek suposatzen du partikulen frakzioa, gutxi gorabehera, erdia dela ozeanoen gainean, eta % 20-% 60 artean lurraren gainean, eta hori kontaminazio bortitzaren baldintzetan ez bada, zeren orduan, hodeien kondentsazio-nukleoen portzentajea (gainsaturazioa % 1 denean) soilik % 1ekoa izan baitaiteke. Aerosolaren konposizioari buruz, onartzen da ezen nukleazio atmosferikoan parte hartzen duten espezie gaseoso nagusiak $H_2SO_4$-koak direla; orduan, nukleazioa gertatzen da abiadura handiago batean, $H_2SO_4$–$H_2O$ nukleazio homogeneo binarioaren teoria klasikoan aurreikusitako abiaduran baino; horregatik $H_2SO_4$–$H_2O$–$NH_3$ nukleazio ternarioaren teoria bat garatu da, zeinak nukleazioaren abiaduraren handiagotzea aurresaten baitu, $NH_3$-ak eraginda. Beraz, sulfatoz edo itsas gatzez (itsas inguruetan) formaturiko aerosolek —hidrofilikoak direnez—, probabilitate handiagoa dute HKO moduan aritzeko, substantzia hidrofobikoez formatutako aerosolek baino. Hala ere, aerosol horiek, iturritik urruntzen doazen heinean, material hidrofobikoa metatuz joan daitezke, eta atmosferako egonaldi-denborarekin aldatuz joango da HKO moduan aritzeko aurretik zeukaten joera.

### *5.18. PARTIKULEN JALKITZE HEZEA*

Nahiz eta espezifikoki ez zen azaleratu, jadanik 5.13. irudian erakutsi zen nola jalkitze hezearen prozesu globalen barruan, batzuk hodeien barrualdean gertatzen diren eta beste batzuk hodeien azpian. Partikulen kasuan, jadanik iruzkindu den moduan, partikulen frakzio bat desagertu egiten da hodeien barrualdean, hodeiaren tantatxoen hazkunde-nukleo moduan aritzen baitira. Prozesu hori izendatzeko, ingeles berba *scavenging* da, eta desagertze moduan itzul daitekeen arren, garbitze eta ezabatze edo eliminazio adierak baliokideak dira. Horregatik hemen adiera ingelesa erabiliko da, erabilera unibertsala duena.

$$\varphi_i = \frac{c_{i,0} - c_{i,int.}}{c_{i,0}} \tag{5.83}$$

non $\varphi_i$, scavenging-aren masa-erlazioa, hodeiaren tantak formatzen duen aerosolaren masa-frakzioa baita, eta $c_{i,0}$ eta $c_{i,int}$, i tamainako partikulen kontzentrazioa, hodeia formatu aurretik eta hodeia formatu ondoren, tanten artean, geratzen direnen kontzentrazioa, hurrenez hurren. Balio hau 0 eta 1 artean egon daiteke, tamainaren arabera. Kontuan izanik ezen soilik partikula handienak direla tanten formatzaile moduan aritzen direnak, eta haietan masa gehien metatzen dela, $\varphi_i$-ren balio altuak espero daitezke, eta hori da, hain zuzen, esperimentalki behatu izan dena, balioak 0,5 eta 0,9 artean izanik.

Hodeien barrualdean, HKO moduan aritzea ez da partikulen scavenging era bakarra: partikula interstizialek hodeietako ur-tantatxoekin talka egin dezakete, eta aire interstizialetik eliminatu egin daitezke. Prozesuaren zinetika koagulazio-prozesuaren analogoa da, jadanik aztertua izan dena. Orduan ikusi zen moduan, bigarren ordenako prozesuaren $K$ koefiziente zinetikoa partikulen tamainaren funtzioa izango da, haren difusio browndarraren koefizientearena eta, orain, hodeietako tantatxoen tamainaren funtzioa ere izango da. Zehazki, suposatuz partikulen lagin monodispertso bat, diametroa $d_p$ izanik eta kopuru-kontzentrazioa $N_p$ izanik, partikulen desagertze-abiadura honela etorriko da:

$$-\frac{dN_p}{dt} = KN_pN_g$$

non $N_p$, hodei-tantatxoen kopurua, bolumen-unitateko, baita. Prozesuaren zinetika definitzeko, $K$-ren ordez, erlazionatutako magnitude bat erabiltzen ohi da, scavenging-koefizientea:

$$\Lambda(d_p) = -\frac{1}{N_p}\frac{dN_p}{dt} = KN_g \qquad (5.84)$$

5.8. taulan ematen dira $\Lambda(d_p)$-ren balioak, $p$-ren eta $T$-ren baldintza normaletan, eta hodei batean non ur-edukia 0,5 g·m$^{-3}$ baita eta tantatxoen tamaina 5 μm-ko erradiokoa baita; hori baliokide da $N_g$ = 955 tanta/cm$^3$ dela esatearekin.

Taulan ikusten den moduan, eta koagulazioa aztertu zenean jadanik iruzkindu zen moduan, browndar difusioaren kausaz gertatzen diren kolisioak oso eraginkorrak dira partikula txikientzat, eta horiek hodeitik eliminatu egingo dira, hodeia prezipitazioz desagertu baino lehen; baina hori ez da gertatuko partikulen tamaina μm baten hamarrenaren ordenakoa denean. Hodeien barnealdetik partikula txikien eliminatze bizkorrak sakonki erasaten dio hondar-aerosolaren kopuru-banaketaren funtzioari, baina ez, era hautemangarri batean, haren masa-banaketaren funtzioari.

**5.8. taula. Scavenging-koefizienteak eta partikulen bizitza-denborak hodei baten barruan, haren ur-edukia 0,5 g·m$^{-3}$-koa denean**

| $d_p$ (μm) | $\Lambda$ , s$^{-1}$ | $\tau_{inst}$ (1/$\Lambda$) |
|---|---|---|
| 0,002 | 3,8×10$^{-2}$ | 24 s |
| 0,01 | 1,5×10$^{-3}$ | 11 min |
| 0,05 | 1,0×10$^{-4}$ | 2,8 h |
| 0,1 | 2,1×10$^{-5}$ | 13 h |
| 1 | 9,8×10$^{-7}$ | 11,8 egun |
| 10 | 2,9×10$^{-7}$ | 40 egun |

Hodeien barruan gertatzen diren partikulak eliminatzeko aipatutako prozesuez gain, euri-tantak jausten direnean, haien gainazalerainoko ibilbidean, bidean topatzen dituzten aerosol-partikulekin kolisionatzen dute, atmosferatik eliminatuz. Hau, berriro, kolisio-problema bat da, kolisioen teoria klasikoaren arabera ebaluagarria dena. $D_g$ diametroa duen tanta batek talka egingo du, denbora-unitate batean, $d_p$ diametroa duten partikula guztiekin, baldin eta haien zentroa ($D_g + d_p$) diametroa duen zilindro batean badago, hots, $\pi\,(D_g + d_p)^2\,(u_g - u_p)/4$, non $u_g$, tantaren erorketa-abiadura baita, eta $u_p$, partikularena. Fluidoen mekanika kontuan hartu gabe, kolisio-bolumen honetako kolisio teoriko guztiak errealitatean ez dira gertatzen, soilik haien frakzio bat, kolisio-efizientzia deitua, $\varepsilon(D_g, d_p)$, tantaren eta partikulen tamainen funtzio dena. Kolisio efektiboen kopurua (hau da, tantaren barrura sarturiko partikula kopurua, haren traiektoria zehar) zera izango da, denbora-unitatean:

$$\frac{\pi(D_g + d_p)^2 (u_g - u_p)}{4} \varepsilon(D_g, d_p) N_p$$

eta hori, baldin aerosola monodispertsoa bazen, kopuru-kontzentrazioa $N_p$ izanik. Goiko frekuentzia hori biderkatzen bada hidrometeoroaren tanta kopuruaz, denbora-unitateko (prezipitazioaren intentsitatea), lortuko da eliminatu den partikula kopuru totala, denbora-unitatean, euri-gertaera batean. Ohartuta ezen tanta guztiak ez direla tamaina berekoak, kontuan hartu beharko da tamaina bakoitzeko tanta kopurua (haren banaketa-funtzioak emanda datorrena) eta tamaina desberdinek egiten duten ekarpenen batuketa egin. Scavenging-koefizientearen definizioarekin antzera, (5.84)-an eman dena, koefiziente berria honela adieraziko da:

$$\Lambda(d_p) = \int_0^\infty \frac{\pi D_g^2 u_g(D_g) \varepsilon(D_g, d_p) N_g(D_g)}{4}\, dD_g \qquad (5.85)$$

non batukaria integralarekin ordezkatu baita, eta, halaber, hurbilketa hauek egin dira: $u_g(D_g) >> u_p(d_p)$ eta $D_g >> d_p$. Suposatzen bada tanta guztiak tamaina berekoak direla eta, antzera, partikulak tamaina bakarrekoak direla, eta, bestalde, prezipitazioaren intentsitatea honela adieraz daitekeela:

$$I = \frac{\pi}{6} D_g^3 u_g(D_g) N_g \qquad (5.86)$$

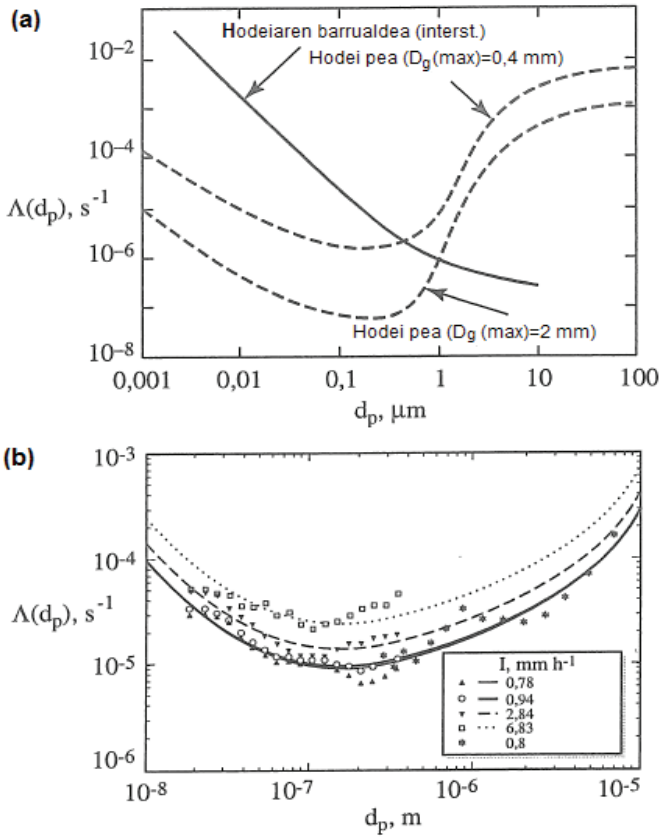
orduan, tanten kontzentrazioaren eta prezipitazioaren intentsitatearen, $I$, arteko erlazioa kontuan izanik, (5.85) ekuazioa honela geratuko da:

$$\Lambda(d_p) = \frac{3}{2} \frac{\varepsilon(D_g, d_p)}{D_g} I \qquad (5.87)$$

eta horrek erakusten du erlazio zuzen bat scavenging-koefizientearen eta kolisio-efizientziaren artean, eta, halaber, scavenging-koefizientearen eta prezipitazioaren intentsitatearen artean.

$\Lambda(d_p)$-ren ebaluazio teorikoa egiteko, beharrezkoa da jakitea, tanten banaketa-funtzioaz gain —esperimentalki zaila dena, zeren eta, beste gauza batzuen artean, prezipitazio-gertaera berean aldatu egin baitaiteke—, kolisio-efizientzia. Ebaluazio hori Navier-Stokes ekuazioaren bidez egitea korapilatsua da, zeren eta hainbat prozesu daude tartean. Jennings-ek adierazten duen moduan (Jennings, 1998), Greenfield izan zen lehena ondoko prozesu hauek konbinatzen: browndar difusioa, difusio turbulentua, eta inpaktu inertziala (interakzio hidrodinamikoak), eta zera behatu zuen, partikula txikientzat (diametroa 0,1 μm-rainokoa), browndar difusioak haien harrapaketa faboratzen duela (hodei baten barruko prozesu interstizialetan ikusi zen moduan), eta, aldiz, inpaktu inertziala dela prozesu nagusia tamaina 5 μm-tik gorakoa denean; balioak minimoak dira 0,1-5 μm-ko tartean (Greenfield-en zuloa). Aipatu diren prozesuez gain, badaude beste prozesu batzuk, zeintzuen bidez hidrometeoroek partikulen harrapaketan parte hartzen duten; horien artean hauek daude: efektu foretikoak (termoforetikoak eta difusioforetikoak), eta kolisionatzen duten entitateen karga elektrikoen kausaz gertatzen diren efektuak (kargak daudenean, noski). 5.17. irudian ematen da $\Lambda(d_p)$-k duen funtzionalitatea, partikula ez-kargatuen jalkitze hezerako, kontuan hartuta browndar difusioaren efektuak, efektu foretikoak eta inpaktu inertzialaren efektuak, prezipitazioaren intentsitatea, $I = 10$ mm·ordu$^{-1}$ denean, eta euri-tanten tamainen banaketa era honetakoa denean: $N_g(D_g)dD_g = A\,I\,D_g^2 e^{-\frac{D_g}{D_g(\max)}} dD_g$ eta $D_g(\max)$-ren bi balio desberdinentzat. Figura berean, konparazio gisan, ematen dira hodeien barrualdeko tantatxoekin kolisioen kausazko scavenging-abiadurak, jadanik 5.7. taulan forma numerikoan eman zirenak.

Hodei peko jalkitze hezeaz egindako landa-esperimentuen emaitzen interpretazioa korapilatsua da, batez ere tanten ezaugarriak zehazteko unean eta partikulen banaketaren profil bertikala zehazteko unean. Jeneralean, desadostasun handiak topatzen dira efizientzia teorikoaren eta esperimentalaren artean, azken hori, lehenarekiko, bat edo bi magnitude-ordenatan handiagoa izanik partikula azpimikrometrikoen kasuan, eta horrela ikusten da 5.17. irudian, balio teorikoak —(a) atala—, landa-esperimentuetan lortutako balioekin, partikula ultrafinen kasurako eta euriaren intentsitate desberdinen kasurako —(b) atala—, erkatzerakoan. Irudiaren atal honetan sartzen dira Laakso eta kideen (2003) landa-balioetarako doitze-kurbak, eta Volken eta Schumann-en (1993) balio puntualak.




**5.17. irudia. Partikulen scavenging-koefizientea: (a) aldakuntza partikularen tamainarekin, tantaren bi tamainatarako eta haien hodeiaren barnealdeko balioekin erkaketa; (b) landa-balioak partikula ultrafinen kasurako, euriaren hainbat intentsitaterentzat: kurba parametrizatuak (Laakso *et al.,* 2003) eta balio diskretuak (Volken eta Schumann, 1993).**

## *5.19. ESPEZIE GASEOSOEN JALKITZE HEZEA*

Partikulen kasuan gertatu zenaren antzera, espezie gaseosoak disolbatu egin daitezke bai hodeietako ur-tantatxoetan zein euri-tantetan, hauek gainazalerako jauste-prozesuan daudenean, eta horrela scavenging egongo da lainoen barrualdean zein kanpoaldean. Azken kasu horretatik abiatuta, gasen jalkitze lehorrean (5.56) erlazioan jadanik erakutsi zen ezen, makroskopikoki, atmosferako i kontaminatzaile baten fluxu bertikala, $\Gamma_i$ , gainazal baten gainera, honela adieraz daitekeela:

$$\Gamma_i = -k_{A,i}(z)[c_i^A(z) - c_i^{AS}] \qquad (5.56)$$

Ikusten denez, fluxua proportzionala da i-ren kontzentrazio-gradientearekiko, gradiente hori, airean, $z$ gainazalarekiko altuera-erreferentzia baten eta aire-lurzoru interfazearen artean egonik; eta porportzionalitate-konstanteak, abiadura-dimentsioak dituenak ($|k_{A,i}|$ = L·t$^{-1}$), izen hau hartzen zuen: fase gaseosoaren masa-transferentziaren koefizientea, $z$ altueran determinatua. Dagokigun kasuan, i-ren transferentzia ez da lurraren gainazalerainokoa, baizik eta euri-tantetarainokoa. Fluxua, orain, honela adieraziko da:

$$\Gamma_{\mathrm{i}}(z,t) = k_{\mathrm{W,i}}[c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}(z,t) - c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{AW}}(z,t)] \qquad (5.88)$$

non espezifikatu egin baita fluxuaren dependentzia altuerarekin eta denborarekin. Transferentzia-konstantearen azpiindizea aldatu egin da (5.56)-koarekin ez nahasteko, eta orain $c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{AW}}$ delakoa, zera izango da: i-ren kontzentrazioa tantaren gainazalean (aire-ura interfazea), eta tantaren barruko i-ren kontzentrazioarekin orekan dagoena izango da, eta Henry-ren legeak, (5.22), emanik etorriko da; horrela, goiko ekuazioa honela geratuko da:

$$\Gamma_{\mathrm{i}}(z,t) = k_{\mathrm{W,i}}[c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}(z,t) - \frac{c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}(z,t)}{H_{\mathrm{i}}}] \qquad (5.89)$$

(5.89)-ren erabileraren zailtasuna, i-ren kontzentrazioaren aldaketatik dator, bai altueran eta bai denboran, eta bai fase gaseosoan zein likidoan. Aldaketa hori kontuan hartzeko, bi muga-kasu hartuko dira kontuan: batean, gasak prozesu kuasi-itzulezin bat pairatzen du tantaren gainean absorbatzen denean, hala nola erreakzio kimiko baten kasuan:

$$HNO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow HNO_3(aq) \rightleftarrows NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

eta bestean, absortzio-prozesua, besterik gabe, hau da: gasaren disoluzioa tanten fase akuosoan, eta prozesu hori itzulgarria da. Lehen kasuan, goian erakutsitako $HNO_3$-aren ionizazio-orekaren adibidearen moduan, oreka, praktikan, eskuinera guztiz desplazatuta dago eta $c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}} >> c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}$, eta orduan (5.89) honela geratuko da:

$$\Gamma_{\mathrm{i}}(z,t) = k_{\mathrm{W,i}}\, c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{A}}(z,t)$$

eta $\Gamma_{\mathrm{i}}$-ren kalkulua egiteko, ez da beharrezkoa jakitea zein den i-ren kontzentrazioa fase akuosoan. Goiko fluxu itzulezina $c_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}$-ren funtzioz adieraziz:

$$\Gamma_{\mathrm{i}}(z,t) = \frac{1}{S_{\mathrm{g}}}\frac{dn_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}(z,t)}{dt} = \frac{D_{\mathrm{g}}}{6}\frac{dn_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}(z,t)}{\left(\frac{4}{3}\pi\left\{\frac{D_{\mathrm{g}}}{2}\right\}\right)^3 dt} = \frac{D_{\mathrm{g}}}{6}\frac{dc_{\mathrm{i}}^{\mathrm{W}}}{dt} \qquad (5.90)$$

Lortzen den ekuazio diferentzialaren integrazioak, $c_i^W$-rena $t$-rekiko edo tantak hodeiaren petik egindako ibilbide bertikalarekiko ($z$-k, tantak jaustearen abiadura-terminalarekin, $u_g$, duen erlazioaren bidez, eta jatorri moduan, $z = 0$, hodeiaren oinarria hartuz), $c_i^W$-ren jaitsitako altuerarekiko, $z$, bariazioa determinatzea ahalbidetzen du:

$$c_i^W = c_i^W(0) + \frac{6k_{W,i}c_i^A}{u_g D_g} z \tag{5.91}$$

suposatuz ezen fase gaseosoaren kontzentrazioa homogeneoa dela $z$ altuera duen zutabean zehar, eta tantaren tamaina bakarra dagoela. $z$ distantzia korritzen duen tanta batek atxikitzen duen i-ren masa ondoko bi faktoreen arteko biderkadura izango da: tantaren bolumena eta $c_i^W - c_i^W(0)$ diferentzia; eta horrek ahalbidetuko du $I$ intentsitatea duen hidrometeoro batek atxikitzen duen i-ren masa kalkulatzea. Tantaren barruko i-ren kontzentrazioaren gehikuntzak zera erakartzen du hala-beharrez, fase gaseosoaren kontzentrazioaren gutxitzea. Dagokion masa-balantzetik abiatuta, $c_i^A$-ren $z$-rekiko aldakuntza lor daiteke, eta honela adierazita dator:

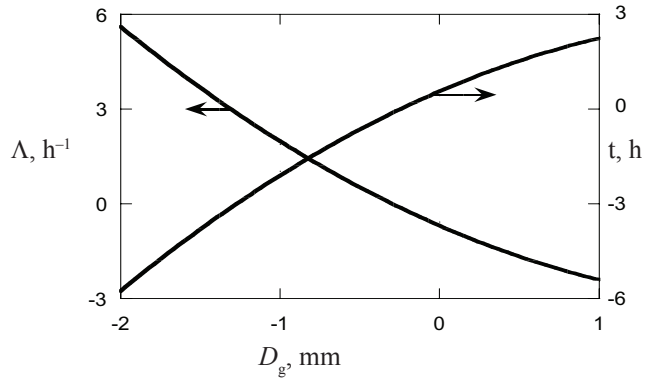
$$c_i^A = c_i^A(0) e^{-\Lambda_i \frac{h}{u_g}} \tag{5.92}$$

non scavenging-koefizientea honela dator adierazita:

$$\Lambda_i = \frac{6 I k_{W,i}}{u_g D_g} \tag{5.93}$$

eta partikulen scavenging-koefizientearekin gertatzen zen moduan, ikus (5.87), hidrometeoroaren intentsitatearekiko proportzionala da.

5.18. irudian ematen da scavenging itzulezinaren koefizientearentzat itxarondako aldakuntza, euriaren tanten tamainarekiko, eta intentsitatea, $I$ = 1 mm·h$^{-1}$ denean, presioa atmosferikoa denean, eta tenperatura 25 °C denean; eta irudian erakusten da, halaber, zein den, baldintza horietan, euriak behar duen denbora kontaminatzaile gaseoso baten % 50 garbitzeko, zeren eta, (5.92)-ren arabera, $\tau = -(\ln 2/\Lambda)$ baita. Harrigarria da behatzea nolako garbitze-ahalmena duten tanta txikiek, $\tau$-ren balioak milisegundokoaren ordenakoak dira tanten diametroa 0,01 mm-ekoa denean; eta, aldiz, $\tau$-ren balioak ordu baten ordenakoak dira diametroa 1 mm-ekoa denean. Zer esanik ez dago, euriaren intentsitatea handiagoa egiten denean, denbora horiek proportzio berean laburtu egiten dira, (5.93)-ren arabera.




**5.18. irudia. Gasen scavenging itzulezinaren koefizientearen aldakuntza, tantaren tamainarekiko, prezipitazioaren intentsitatea $I = 1$ mm·h$^{-1}$ denean.**

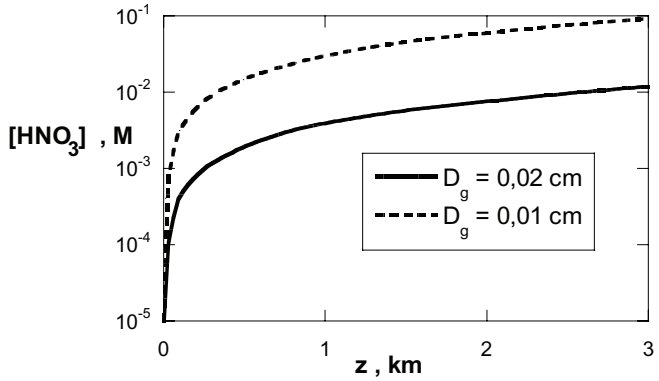
Tanta guztiak tamaina berekoak ez direnez, kontuan hartu beharko da tamaina bakoitzeko tanten kopurua (haien banaketa-funtzioak emandakoa, $N_g(D_g)$), eta tamaina desberdinen ekarpenen batuketa egin beharko da, eta (5.85)-ean erakutsi den partikulen scavenging-koefizientearekin adierazitakoaren antzera, orain $\Lambda_i$-ren balioa hau izango da:

$$\Lambda_i = \int_0^\infty \pi D_g^2 \, k_{W,i} N_g(D_g) \, dD_g$$

Berriro, aurreko atalean adierazi zen moduan, $\Lambda_i$-rentzat espero daitezkeen balioak estimatzea zaila da, zeren tanten banaketa-funtzioaren datu fidagarriak ez baitira jeneralean eskuragarri. Edozein kasutan, $HNO_3$-aren scavenging-koefizientearentzat estimatutako balioak, eurien intentsitateak 1 eta 25 mm·h$^{-1}$ artekoak direnean eta tanten banaketak ohikoak direnean —aurreko atalean jadanik iruzkindutako modukoak—, eta tamaina minimoak 0,01 mm-tik 0,2 mm-tarainokoak suposatuz, 1 h$^{-1}$-en ordenakoak dira, eta, zehazki, aipatutako muturreko baldintzetarako balioak ondoko bi balio hauen artean agertzen dira: $\Lambda_{HNO3} = 0{,}39$ h$^{-1}$ ($I = 1$ mm·h$^{-1}$ eta $D_g(\text{min}) = 0{,}2$ mm direnean), eta $\Lambda_{HNO3} = 2{,}74$ h$^{-1}$ ($I = 25$ mm·h$^{-1}$ eta $D_g(\text{min}) = 0{,}01$ mm direnean), hau da, eta hitz lauetan, ordu bateko euri batek eliminatzen du, gutxi gorabehera, atmosferako $HNO_3$-aren erdia baino gehiago. Hodei peko gas oso disolbagarri baten, hala nola $HNO_3$-a —ikus haren Henry-ren konstantea 5.1. taulan—, jalkitze heze eta itzulezinaren gainean egindako iruzkin hauek bukatzeko, 5.19. irudian ematen da nola tamaina desberdineko tantatan disolbatuta dagoen $HNO_3$-aren kontzentrazioa aldatuz doan hodeiaren distantziarekiko, suposatuz $HNO_3$-aren kontzentrazio gaseosoa 10 ppb-koa dela[9].

9. Tanta batean disolbatutako $HNO_3$-aren kontzentrazio totala batura bat izango da, ionizatu gabe dagoena gehi ionizatuta dagoena:

$$[HNO_3] = [HNO_3(aq)] + [NO_3^-] \qquad \text{(a)}$$




**5.19. irudia. Euri-tanta batean disolbatutako $HNO_3$-aren aldakuntza, haren ibilbidean zehar, hodeiaren oinarritik abiatuta.**

Gas itzulgarriki disolbagarrien fluxuak (5.89) ekuazioa beteko du, eta fluxuaren eta kontzentrazioaren arteko erlazioaren arabera, (5.90)-ean adierazia, ondoko ekuazio diferentziala lortuko da $c_i^W$-ren $z$-rekiko aldaketarentzat :

$$\frac{dc_i^W}{dt} = \frac{6k_{W,i}}{D_g u_g}\left[c_i^A(z,t) - \frac{c_i^W(z,t)}{H_i}\right]$$

Suposatuz tantaren tamaina bakarra dela, eta kontaminatzailearen kontzentrazioa konstantea dela $z$ altuerako aire-zutabean zehar, ekuazio diferentzialaren integrazioak zera ematen du:

$$c_i^W(z,t) = c_i^A(t)H_i - \left\{c_i^A(t)H_i - c_i^W(0)\right\} e^{-\frac{6k_{W,i}}{D_g u_g H_i} z}$$

---

Bi espezie horien kontzentrazioak elkarrekin erlazionatuta daude, ionizazio-orekaren bidez:

$$K_c = \frac{[NO_3^-][H^+]}{[HNO_3(aq)]} \qquad \text{(b)}$$

Baldin tantaren aziditatea soil-soilik $HNO_3$-aren ionizaziotik badator, orduan: $[NO_3^-] \approx [H^+]$. Kasu honetan, (b)-tik atera daitekeen $[NO_3^-]$-aren balioa (a)-ra eramanez, disolbatutako $[HNO_3]$-a honela geratzen da:

$$[HNO_3] = [HNO_3(aq)] + [HNO_3(aq)]^{1/2} K_c^{1/2}$$

Bere aldetik, $[HNO_3(aq)]$-a $HNO_3$ gaseosoarekin erlazionatzen da, Henry-ren legearen bidez (5.22); beraz:

$$[HNO_3] = H_{HNO3} p_{HNO3} + (H_{HNO3}\, p_{HNO3}\, K_c)^{1/2} \qquad \text{(c)}$$

$HNO_3$-aren kontzentrazio atmosferikoa 10 ppb denean, eta kontuan izanik $H_{HNO3} = 2{,}1\times10^5$ M·atm$^{-1}$ dela, eta $K_c c^\dagger = 15{,}4$ M dela, uretan disolbatutako azidoaren kontzentrazioa, behin oreka lortuta, (c) aplikatuz, zera da: $[HNO_3] = 0{,}181$ M.

$\{c_i^A(t)H_i - c_i^W(0)\}$ diferentziak zehazten du nola gertatuko diren jazoerak. Baldin tanta jadanik jatorrian iritsi bada bere orekako disolbagarritasunera, $c_i^W(0) = c_i^A(t)H_i$, eta orduan tantak ez du kontaminatzaile gehiagorik disolbatuko lurrazalerako bidaian. Baldin kontzentrazioa, jauskeraren hasieran, orekakoa baino txikiagoa bada, orduan tantak kontaminatzailea asimilatzen joango da, orekako kontzentrazioa lortu arte, eta hori gertatuko da korritutako altuera $z = \dfrac{D_g u_g H_i}{6k_{W,i}}$ denean. Zertan esanik ez dago ezen, tantak duen kontzentrazioa saturazio-kontzentrazioa baino handiagoa bada, orduan kontaminatzailea fase gaseosora baporatzen joango dela, saturazio-kontzentrazioa lortu arte. Prozesua itzulgarria denez, scavenging-koefizientearen balioa, $\{c_i^A(t)H_i - c_i^W(0)\}$-rekin aldatuko da, eta soilik baldintza oso zehatzetan definitu ahal izango da, hala nola suposatuz kontaminatzaileak tantan duen hasierako kontzentrazioa saturaziotik urrun dagoela: $c_i^W(0) << c_i^A(t)H_i$, eta kasu horretan, scavenging-koefizientea honela gertatuko da:

$$\Lambda_i(z) = \frac{6Ik_{W,i}}{D_g u_g} e^{-\frac{6k_{W,i}}{D_g u_g H_i} z} \tag{5.94}$$

eta altueraren funtzioa da, eta kasu itzulezinarekiko, (5.93), termino esponentzialean desberdintzen da. Argi dago ezen, $\{c_i^A(t)H_i - c_i^W(0)\}$ diferentzia txikiagoa egiten denean, $\Lambda_i$-ren balioa gutxituz doala, zero izan arte.

Goian deduzituriko adierazpenak hodeien azpiko scavenging-erako izan dira, baina espezie gaseosoak gehitu egin dakizkioke ere hodeien fase likidoari, hodeiaren barrualdeko scavenging-prozesu batean, hodeiaren pean gertatzen den prozesuaren antzeko batean, eta haren $c_i^W(0)$-ak finkatuko ditu. Gas oso disolbagarrien eta itzulezinen kasuan, prozesua efizientzia handikoa da, hodeiko tantatxoen kontzentrazio handiagoagatik eta tamaina txikiagoagatik, euriaren tantekiko (ikus 5.18. irudia, non behatzen baita nola gutxituz doan scavenging-koefizientea tanten tamainarekiko). Zehatzago, $HNO_3$-arentzat hodeiaren barrualdeko scavenging-koefizientea kalkulatu izan da: $\Lambda = 0{,}2\ s^{-1}$, hots, egonaldi-denbora segundoen ordenakoa da, eta atmosferako beste kontaminatzaile garrantzitsu batentzat, $NH_3$-a, alegia, kalkulatutakoaren ordena berekoa, hain zuzen.

Ez dira neurtzeko errazak abiadura-konstanteak, scavenging-koefizienteek ordezkatzen dituztenak, zeren eta, beste gauza batzuen artean, meteoroaren intentsitatearen eta haien tamainen banaketa-funtzioaren menpekoak baitira, eta horregatik beste magnitude bat erabiltzen da, ikuzketa-erlazioa, ez-ziurtasun esperimental batekin ere, honela definitzen dena:

$$S_i^A \equiv \frac{c_i^W(z,t)}{c_i^A(z,t)} \tag{5.95}$$

eta zera adierazten du: hidrometeoroan kontaminatzaileak duen kontzentrazioaren eta atmosferako kontzentrazioaren arteko erlazioa, biak neurtzen diren altura ohikoan, lurzoruaren mailan edo lurzoruaren gainean, altuera txiki batean. Noski, goiko erlazio hori aire-ura banaketa-koefizientearen inbertsoa da, eta Henry-ren konstantearekin (5.24) erlazionatuta dago, zeren eta, Slinn eta besteek iradoki dutenez, nahikoa da tantaren hamar metroko jauskera tantaren inguruko fase gaseosoarekin orekako kontzentrazioa lortzeko; horrek adierazten du jalkitze hezeko prozesuak (hodeiaren barrualdean zein azpian) bereziki esanguratsuak direla kontaminatzaile disolbagarrien kasurako, jadanik adierazi denez. Eskuarki, substantzia hidrofobikoentzat, goiko erlazioaren balio esperimentalak Henry-ren legetik espero zitezkeenak baino handiagoak dira hainbat magnitude-ordenatan. Diferentzia hori honela azaltzen da: material hidrofobikoa partikuletan metatu egiten da eta partikula horiek euri-tantekin duten aldibereko jalkitze hezeagatik. Pentsatu, esaterako, euri-tanta batek, lurrazalera iristen denerako, 10.000 partikularaino eduki ditzakeela. Zehazkiro mintzatuz, goiko ikuzketa-erlazioaren antzeko ikuzketa-erlazio bat definitu beharko zen partikulen kasurako, $S_i^P$, eta ikuzketa-erlazio globala (esperimentala) bi ekarpenen gehikuntza izango zen:

$$S_i = S_i^P \phi + S_i^A (1 - \phi)$$

non $\phi$, partikulen bidez egiten den ikuzketaren frakzioa baita. Kontaminatzaile disolbagarrien kasura itzuliz, Europan prozesu nagusia haien jalkitze hezea da, nahiz eta prezipitazioak soilik gertatu denboraren % 10ean. Zehatzago, 5.9. taulan ematen dira ikuzketa-erlazioen balioak, modeloen bidezko hainbat kontaminatzaileren kontzentrazioen eta fluxuen kalkuluetan erabiliak, EMEP programaren barruan (Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe). Erlazio horiek definitu dira ondoko hauen zatiduraren bidez: prezipitazioetan neurtutako kontzentrazioak, lurzoruaren mailan, zati batez besteko kontzentrazioak, nahaste-geruzan. Taulan ematen dira, halaber, eta konparazio-helburuarekin, lurzoruaren gaineko jalkitze lehorraren batez besteko abiadurak, lursailetik 1 m-eko altuerara eta 50° N-eko latitudean neurtuak, 5.6. taulan emandako batzuekin konparagarriak direnak.

Taulan ikusten den moduan, espezie oso disolbagarriak irits daitezke $10^5$-$10^6$ balioko ikuzketa-erlazioak izatera, batez ere $S_i^A$-ren ekarpenaren kausaz. Hala ere, espezie gehienak ez dira kategoria horretan sartzen, salbu eta substantzia bortizki polarrak, hala nola azido karboxilikoak eta alkil hidroperoxidoak, horiek izanik, seguru asko, eliminazio hezearen mota hau pairatzen duten konposatu organikoen mota bakarrak. Konposatu organikoaren masa molekularra handituz doan heinean, lurrunkortasuna gutxitu egiten da eta gehitu egiten da haien adsortzioa atmosferako aerosolen gainean, eta horregatik, konposatu organiko semilurrunkorren kasuan, haien jalkitze hezea batez ere partikula-fasearen bidez gertatzen da. 5.9. taulan ematen dira, adibide gisan, konposatu organiko semilurrunkor batzuen (KOE)

ikuzketa-erlazioaren balioak, zehazkiago, DFPC eta DPPC espezie batzuena, hain zuzen; HPAk ordena bereko balioak dituzte. Ezagunak dira, halaber, kontaminatzaile erradioaktibo batzuen ikuzketa-erlazioak, horrela, esaterako, altua da $^{214}$Pb-aren ikuzketa-erlazioa, bizitza laburreko espezie erradioaktiboa berau (ikus 2.33. irudia), $^{222}$Rn-etik datorrena, eta haren balioa $1{,}2 \times 10^6$ da; eta $^{214}$Pb-aren eliminazioan euria efizientzia handiagokoa da elurra baino (Paatero eta Hatakka, 1999); eta $^{222}$Rn-aren ondorengoaren ikuzketa-erlazio bateratua, zeinaren batezbesteko geometrikoaren balioa $9{,}1 \times 10^5$ baita (Paatero, 1995).

**5.9. taula. Lurzoruaren gaineko jalkitzearen batez besteko abiadurak eta ikuzketa-erlazioak, zenbait kontaminatzailerentzat**

| Kontaminatzailea [a] | $v_{d,i}$ , cm s$^{-1}$ | $S_i$ |
|---|---|---|
| $SO_2$ | 0,5 | $0{,}3\times10^6$ |
| $NH_3$ | 0,5 | $1{,}4\times10^6$ |
| $(NH_4)_2SO_4$ | 0,1 | $1{,}0\times10^6$ |
| $NH_4NO_3$ | 0,1 | $1{,}0\times10^6$ |
| $NO_2$ | 0,06 | 0 |
| $HNO_3$ | <4,0 | $1{,}4\times10^6$ |
| PAN | 0,13 | 0 |

| Kontaminatzailea | Euria | | Elurra |
|---|---|---|---|
| | $S_i$ [b] | $\phi$ [b] | $S_i$ [c] |
| pentaCDD | $0{,}9\times10^4$ | 0,50 | - |
| oktoCDD | $9{,}1\times10^4$ | 0,80 | $96\times10^4$ |
| tetraCDF | $1{,}9\times10^4$ | 0,21 | $10\times10^4$ |
| oktoCDF | $2{,}2\times10^4$ | 0,52 | $113\times10^4$ |

[a] (Ferm, 1998); [b] (Eitzer eta Hites, 1989); [c] (Lohmann eta Jones, 1998).

Amaitzeko, nahiz eta hodei peko scavenging-koefizienteen zerrenda horiek euri-tantentzat deduzitu diren arren, ez da euria hidrometeoro bakarra. Hor daude, esaterako, behe-lainoak, non tantatxoen tamainak euri-tantak baino txikiagoak baitira, bi edo magnitude-ordenatan, eta horrek scavenging-koefizienteak handiagoak izatea eragiten du, 5.18. eta 5.19. irudiek erakusten duten moduan. Zehatzago, behe-lainoek edo hodeiek lurzorua jotzen dutenean, «jalkitze ezkutua» deiturikoa gertatzen da, leku garaietan garrantzitsua dena, landarediari euri azidoak baino kalte gehiago egin diezaiokeena, zeren tantatxoetan egon daitekeen azidoen kontzentrazioa askoz handiagoa izan daiteke euri-tantetan legokeena baino. Puntu honetan sakonduz, interesgarria da lanbro azido zaharrak aipatzea, aziditate handikoak direnak, eta osteko kapitulu batean, euri-azidoen formazioari eta garraioari dedikatutakoan, aztertuko direnak. Orobat, behe-lainoak ere euriak baino hobeto kontzentratzen ditu konposatu hidrofobo organikoak zeren eta, tanten tamainaz gain, oreka-baldintzarik ez badago, $S_i^A$ handiagoa egingo baitu, eta gainazalaren azalera oso handia izanik,

partikulen kopurua handiagotu egingo du, eta, ondorioz, $S_i^P$ handiagotu egingo da. Konposatu organiko hidrofoboen kontzentrazioa hamarka mila bider handiagoa izan daiteke behe-lainoetako tantetan euri-tantetan baino. Elurra ere aerosolen garbitzaile eraginkorra da, zeren eta, alde batetik, elur-malutek gainazal askoz handiagoa baitute ur kantitate berdineko ur-tantek dutena baino; beste aldetik, mantsoago jausten dira. Emaitza zera da, elurrak eragindako partikulen scavenging-a euriak eragindakoarena baino bi edo hiru magnitude-ordenatan handiagoa izan daiteke. Elurrak eragindako konposatu gaseosoen jalkitze hezea ondoko hauek faboratuta izango da:

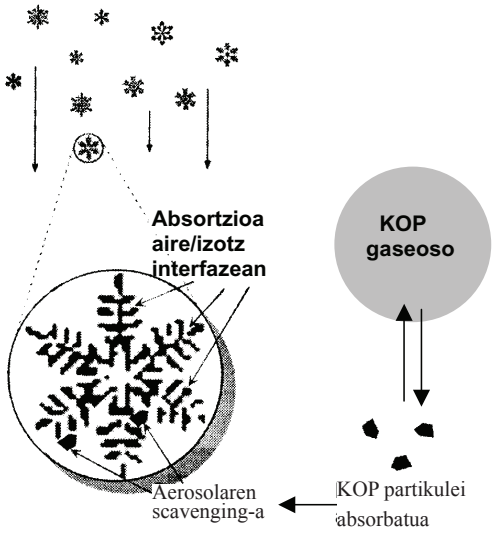
– Elurraren efizientzia handiagoa partikulen harrapaketan.
– Aire-partikula banaketaren koefizienteak handiago bilakatzen dira tenperatura jaistean.
– Henry-ren koefizienteak ere handiagoak dira tenperatura jaistean.

Lehen bi kontzeptuek $S_i^P$ handiagoa egiten dute, eta hirugarrenak, $S_i^A$. 5.9. taulan konposatu organiko batzuen ikuzketa-erlazioak, euritan eta elurretan, erkatzen dira. Nahiz eta, aipatu den moduan, elurrak eragindako scavenging-a euriak eragindakoa baino handiagoa izan ohi den, kontuan hartu behar da atmosferaren tenperatura. Horrela, orekan dagoen sistema batean, i kontaminatzaile baten oreka-kontzentrazioak hiru fasetan, ura, airea eta partikulak, $K_{AW,i}$ eta $K_{PA,i}$ direlakoen balioek emanda etorriko dira, baina $T > 0$ °C denean, $K_{AW,i} = K_{AL,i}$ (W = L = euria), eta $T < 0$ °C denean, $K_{AW,i} = K_{AN,i}$ (W = N = elurra). Aipatutako koefizienteen azterketatik abiatuta eta haiek HAPen eta BPCen serie baten eta beste konposatu organiko batzuen koefizienteekin dituzten erlazioez baliatuta, Lei-k eta Wania-k ondorio honetara iristen dira: 0 °C-an euriak eragindako scavenging-a efizienteagoa dela elurrarena baino masa molekular baxuagoko konposatu organikoen kasurako; eta jokabide hori aldatu egiten da masa molekularra handiagoa egiten den heinean. Halaber, 0 °C-ren azpitik, elurrak eragindako scavenging-a nagusituz doa tenperatura gutxituz doan heinean, batez ere –10 °C-ren azpitik (Lei eta Wania, 2004). Eta hori guztiori kontuan hartu gabe hodeiaren barnealdeko jalkipena, faboratuta hau ere fase akuosoa izotz forman dagoenean.

Testuinguru honetan, adierazi behar da ezen konposatu organikoa, KOP bat adibidez, egoera gaseosoan egoteaz gain, aire/partikula konpartimentuetan banatuta dagoenez, biotatik paira ditzakeela scavenging-prozesuak, eta kasu bietan ikuzketa-erlazioak efektiboagoak dira fase akuosoa elur-forman dagoenean. Elurrak eragindako scavenging-prozesuen tratamendu xehean sakonago sartu gabe, 5.20. irudian, konposatu organiko lurrunkor (KOL) baten scavenging totala, elurraren presentzian, definitzen duten prozesuen eskema bat ematen da. Partikulen ekarpenaren gainean, Wania eta kolaboratzaileek diotenez, hodei pean gertatzen den partikulen scavenging-a prozesu fisiko baten moduan ikus daiteke, non elur-malutak «iragazki» moduan aritzen diren (Wania *et al.,* 1998). Elur-maluta batek eliminatzen duen aerosol-masa, $m_p$, honela adierazten da:

$$m_P = E_C\, A\, K\, h\, c_P^A \qquad (5.96)$$

non $E_C$, efizientzia-parametro bat baita, $A$, elur-malutaren gurutze-sekzioa, $h$, aerosola batzen deneko altuera, lurzoruarekiko, eta $c_P^A$, aerosolaren atmosferako kontzentrazioa. $E_C$-ren balioak $10^{-4}$ eta 1 artean daude eta tenperaturaren funtzio dira eta elur-maluten tamainaren independenteak (Mitra *et al.,* 1990).




**5.20. irudia. Elurrak eragindako KOP baten scavenging-prozesuen irudikatze eskematikoa (Wania *et al.,* 1998), egokitua.**

## *ERREFERENTZIAK*

Allen, M. D. eta Raabe, O. G. (1982): *J.Aerosol Sci*., **13**, 537-547.

Asman, W. A. H. eta Larsen, S. E. (1996), "Atmospheric Processes", *Eutrophication in Coastal Marine Ecosystems. Coastal and Estuarine Studies*, 52. bol., American Geophysical Union, 21-50.

Balterspengen, U. eta Nyeki, S. (1998): "Atmospheric Aerosols". in I. Colbeck (ed.), *Physical and Chemical Properties of Aerosols,* Blackie, Londres, 280-330.

Bidleman eta Harner, (2000): "Sorption to Aerosols", in R. S. Bethling eta D. Mackay (ed.), *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: environmental and health sciences*, CRC Press LLC, Boca Raton, 233-260.

Butcher, S. S. eta Charlson, R. J. (1972): *An Introduction to Air Chemistry*, Academic Press, New York.

Carlon, C.; Dalla, V. eta Marcomini, A. (2003): *Environ. Pollut*., **127**, 109-115.

Daly, G. L. eta Wania, F. (2005): *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 385-398.

Díaz, R.; García, J. E. eta Loague, K. (1998): *J. Environ. Qual.,* **27(3),** 562-572.

Eitzer, B. D. eta Hites, R.A. (1989): *Environ.Sci.Technol*., **23**, 1.396-1.401.
Erisman, J. W.; Van Pul, A. eta Wyers, P. (1994): *Atmos. Environ*., **28**, 2.595-2.607.
Falconer, R. L. eta Harner, T. (2000): *Atmos. Environ.*, **34**, 4.043-4.046.
Ferm, M. (1998): *Nutr.Cycling Agroecosyst*., **51**, 5-17.
Finizio, A.; Mackay, D.; Bidleman, T. eta Harner, T. (1998): *Atmos. Environ.*, **31**, 2.289-2.296.
Fisher, R. G. eta Ballschmitter, K. (1998): *Chemosphere*, **34**, 2.891-2.901
Fowler, D.; Duyzer, J. H. eta Baldocchi, D. D. (1991): *Proc.R.Soc.Edinburgh*, **97B**, 35-59.
Hinds, W. C. (1982): *Aerosol Technology*, Wiley, New York.
Hsieh, C. M. eta Lin, S. T. (2009): *Fluid Phase Equil.*, **285**, 8-14.
Jaenicke, R. (1984): in H. E. Gerbar eta A. Deepak (ed.), *Physical Aspects of Atmospheric Aerosols and Their Climatic Effects*, A Deepak Publishing, 7. or.
Jennings, S. G. (1998): "Atmospheric Particles", in R. M. Harrison eta R. Van Grieke, *IUPAC Ser. Anal. Phys. Chem. Environ. Syst.*, **5**, Wiley, Chichester.
Kabel, R. L. (1975): *Proceedings of the First Speciality Symposium on Atmospheric Contributions to the Chemistry of Lake Waters*, 114-126.
Coronen, P.; Kulmala, M.; Laaksonen, A.; Viisanen, Y.; McGraw, R. eta Seinfeld, J. H. (1999): *J. Geophys. Res.*, **104**, 26.349-26.353
Kristiansen, N. I.; Stohl, A. eta Wotawa, G. (2012): *Atmos. Chem. Phys*., **12**, 10.759-10.769.
Laakso, L.; Grönholm, T.; Rannik, U.; Kosmale, M.; Fiedler, V.; Vehkamäki, H. eta Kulmula, M. (2003): *Atmos. Environ*., **37**, 3.605-3.613.
Lei, Y. D. eta Wania, F. (2004): *Atmos. Environ.*, **38**, 3.557-3.571.
Leung, J. K. C.; Ho, C. W. eta Tso, M. Y. W. (2000): *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, *Sect. A*, **443**, 546-556.
Lin, C.; Schacahr, Y. eta Banin, A. (2004): *Chemosphere*, **57**, 1.047-1.058.
Liu, F.; Cao, C. eta Cheng, B. (2011): *Int. J. Mol. Sci.*, **12**, 2.448-2.462.
Lohmann, R.; Lee, R. G. M.; Green, N. J. L. eta Jones, K. C. (2000): *Atmos. Environ.*, **34**, 2.529-2.537.
Lohmann, R. eta Jones, K. C. (1998): *Sci. Total Environ.*, **219**, 53-81.
Ma, Y.-G.; Lei, Y. D.; Xiao, H.; Wania, F. eta Wang, W.-H. (2010): *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 819-825.
McDonald, A. G.; Bealey, W. J.; Fowler, D.; Dragosits, U.; Skiba, U.; Smith, R. I.; Donovan, R. G.; Brett, H. E.; Hewitt, C. N. eta Nemitz, E. (2007): *Atmos. Environ*., **41**, 8.455-8.467.
Meylan, W. M. eta Howard, P. H. (2005): *Chemosphere*, **61**, 640-644.
Mitra, S. K.; Barth, U. eta Prupacher, H. R. (1990): *Atmos. Environ.*, **24**, 1.247-1.254.
Nowak, D. J.; Crane, D.E. eta Stevens, J. C. (2006): *Urban for Urban Green*, **4**, 115-123.
Paatero, J. (2000): *Radiat. Prot. Dosim.*, **87**, 273-280.
Paatero, J. eta Hatakka, J. (1999): *Boreal Environ. Res.*, **4**, 285-293.

Pankow, J.A. (1987): *Atmos. Environ.*, **22**, 2.275-2.283.
————————, (1999): *Adv. Environ., Ind. Process Control Technol.,* **2,** 25-37.
Saebo, A.; Popek, R.; Nawrot, B.; Haslin, H. M.; Gawronska, H. eta Gawronski, S. W. (2012): *Sci. Total Environ.*, **427-428**, 347-354.
Sandler, S. I. (1999): "Environmental Pollution", in T. Letcher (ed.), *Chemical Thermodynamics. A Chemistry for the 21st Century' monograph*, Blackwell, Oxford, 15-25.
Sauvé, S.; Hendershot W. eta Allen, H. E. (2000): *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1.125-1.131.
Seinfeld, J. H. eta Pandis, S. N. (1998): *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley&Sons, New York.
Sehmel, G. A. (1980): *Atmos.Environ*., **18**, 1.815-1.827.
Wania, F. (2000): *Eur.J.Lipid Sci. Technol.*, **102**, 54-56.
Wania, F.; Hoff., J. T.; Jia, C. Q. eta Mackay, D. (1998): *Environ. Pollut.*, **102**, 25-41.
Wesely, M. L. eta Hicks, B. B. (2000): Hicks, *Atmos. Environ.*, **34**, 2.261-2.282.
WMO, World Meteorological Organization (1999): "Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998. Informe 44", WMO/UN, Environ. Prog. (Nazio Batuen Ingurumen Programa), Geneva.

# 6. Euri azidoak

## *6.1. SARRERA*

Europan eta AEBko ipar-mendebaldean sarriak dira 4 eta 5 arteko pH-a duten euriak, eta behatu egin dira ere pH < 4 duten prezipitazioak, eta are behe-lainoak pH < 2 dutenak. Erantzun behar diren galderak hauek dira: Zeintzuk dira azido eragileak? Zein kontzentraziotan daude? Zeintzuk dira haien prekurtsoreak? Nola formatzen dira? Oxidazioak gas-fasean gertatzen dira, edo hodeietan, edo aerosolen barnealdean edo haien gainazaletan, edo aldi berean sistema guzti horietan? Galdera hauen erantzunak sarrera-datu ezinbestekoak dira ordenagailuetako modeloetan, non $SO_2$-aren eta nitrogeno oxidoen, $NO_x$, bilakaera, eta haien erreakzio-produktuena, deskribatzen diren, bai atmosfera naturaletan bai atmosfera kontaminatuetan.

Nahiz eta asko aurreratu den $SO_2$-aren eta $NO_x$-en gas-faseko erreakzio homogeneoen ulerkuntzan, oraindik erantzunik ez duten galderak geratzen dira, baita ugariak diren ezezagunak ere, noiz-eta, euri-tantetan, edo hodeietan, edo partikulen gainazaletan, gertatzen den haien azidorainoko konbertsioa; zorionez, azken urteotan bizkor askatuz doaz ezezagun horietako asko. Kapitulu honetan, oxidazio-erreakzioen azterketa zehaztu egin da gertatzen direneko inguruetara. Halaber, komeni da adieraztea ezen, jakina den bezala, azken bi-hiru bosturtekoetan Erdialdeko Europako oihanak serioski kaltetuak izan direla. Nahiz eta hasiera batean euri azidoari egotzi erantzukizuna, gaur egun onartzen da hura ez dela zergatiko bakarra, eta «oihanetako gaitza» delakoaren arrazoia hobe deskribatu daitekeela «jalkitze atmosferiko» izendapenarekin, hau da, euri azidoaren eta beste kontaminatzaile batzuen konbinazioaren nahastearekin.

Jadanik adierazi denez, azidoen formazio-erreakzioak gerta daitezke hodeietan, behe-lainoetan, euri- edo izotz-tantetan, eta aerosoletan; beraz, heterogeneoak dira ondoko zentzuan: fase gaseosotik fase kondentsatuetara erreaktiboen transferentziak egongo dira. Partikulen barnealdean gertatzen diren erreakzioak, egiatan, soilik partikula likidoetan gertatuko dira, zeren eta difusioa solidoetan zehar hain da txikia ezen erreakzio-abiadura posibleak arbuiagarriak izango ziren. Fase likidoan gertatzen den zinetikaren teoria eta metodologia ezagunak diren artean («topaketak», kolisioen ordez, efektu salinoa erreakzio ionikoetan, eta abar), ez da gauza bera gertatzen interfazeek parte hartzen duten prozesuetan; horregatik, azidoetara daramaten oxidazio atmosferiko desberdinen azterketa konkretua egin baino lehen, kapitulu

hau hasiko da prozesu heterogeneoen kontsiderazio zinetikoen gaineko atal batekin, atal horrek balio dezala, behintzat, erreakzio hauekin asoziatutako terminologia zientifikoa argitzeko.

### *6.2. ERREAKZIO HETEROGENEOAK*

4. kapituluan Atmosferako (Troposferako) Kimika aztertu zen, ikerketa zinetikoa nagusiki erreakzio haietan fokatuz non erreaktiboak gaseosoak diren (erreakzio homogeneoak). Hala ere, jakina da atmosferan, molekula gaseosoez gain, presente daudela aerosolak (partikula likodoen eta solidoen esekidurak), eta hodeiak, urtantatxoekin edo izotz-kristalekin. Aerosolek eta hodeiek atmosferaren frakzio minimo bat baizik ez dute betetzen (gehienez, 1 ppbv, hodei dentsoetan), baina gas-fasean gertatzen ez diren erreakzioen ingurunea dira, esaterako, ioien arteko erreakzioak eta gainazaleko erreakzioak. Atmosferan gertatzen den kimika heterogeneoaren garrantzia —prozesu kimikoen multzoa, non aerosolek parte hartzen duten— 70eko hamarkadan agerian geratu zen euri azidoaren prozesuetan —kapitulu honen helburua—, eta beranduago hartu zuen agerpen garrantzitsuena estratosferako ozonoaren suntsiketaren mekanismo heterogeneoen garapenarekin —gero, 8. kapituluan ikusiko direnak—. Gaur egun haien garrantzia aho batez aitortzen da, eta bibliografian laborategiko ikerketa ugari topa daitezke non baldintza atmosferikoak emulatu nahi diren eta non interfazean gertatzen diren erreakzioen existentzia egiaztatzen den. Azken prozesu horien ezaugarri bakanen kausaz, bai ikuspuntu zinetikotik bai mekanismoen ikuspuntutik, Finlayson-Pitts eta Pitts-ek (Finlayson eta Pitts, 2000) iradoki dute «laugarren fase» terminoaren erabilera atmosferako gas-likido interfazeetako kimika deskribatzeko.

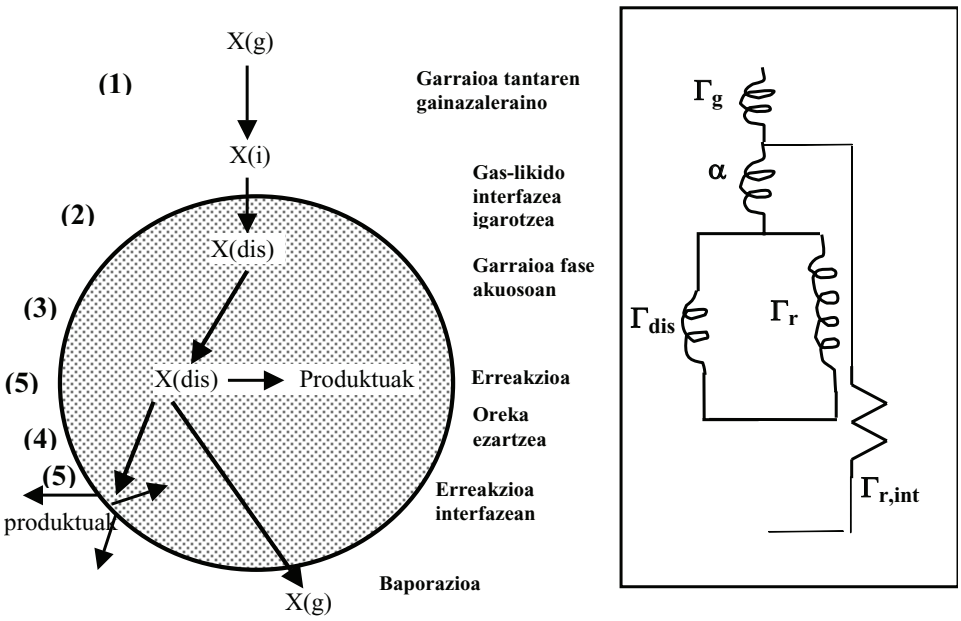
Tantetan dauden espezie gaseosoen ikerketa zinetikoen konplexutasuna bi egitateren kausaz gertatzen da:

i) X espezie gaseosoaren erreakzioa, fase likidoan, prozesu-sekuentzia baten urrats bat da, soil-soilik; sekuentzia horretan, X eramaten da gas-fasetik fase likidoan gertatzen den erreakzioraino; 6.1. irudian ematen da eskematikoki, eta honela laburbil daiteke:

1. X gaseosoaren garraioa tantaren gainazaleraino, difusioz, eta gasaren zorizko mugimenduz.
2. Gasaren transferentzia, gas-likido interfazean zehar, fase likidoaren barnealderaino.
3. X espezie disolbatuaren garraioa, fase likidoan zehar, difusioz.
4. Disolbagarritasun-oreka ezartzea, Henry-ren legearen arabera (hala behar balitz).
5. Erreakzioa, likidoaren barnealdean edo/eta interfazean.

ii) Ez da beti posible ebaztea, era zehatz batean, goiko prozesu horiek deskribatzen dituzten ekuazio diferentzialak; horregatik, ebazpen aproximatuak erabiltzen dira, gero azalduko den moduan.

Aurreko kapituluan ikusi zen moduan, bi faseren arteko gasen transferentziazko prozesu batean, hots, jalkitze lehorreko prozesuan, i espeziearen jalkitze-abiadura, $v_{d,i}$, gainazalaren ezaugarriekin erlazionatu zen, ezaugarri horien parametrizazio baten bidez, erresistentziekin egindako analogia batez baliatuta (ikus 5.6. irudia). Hemen, berriro, i gas baten transferentzia-prozesu batekin egiten dugu topo (baina orain, erosotasunez, X moduan izendatu da), non espezie gaseoso hori fase likido batera doan, non erreakzionatu egiten baitu, eta haren desagertze-abiadura erlazionatu beharko da haren ibilbidean topatuko dituen prozesu desberdinekin (goian aipatu direnak), eta 6.1. irudian ematen da garraio- eta harrapatze-prozesuen erresistentzia-modeloari dagokion eskema.




**6.1. irudia. Prozesu-sekuentzia baten irudikatze eskematikoa, non X erreaktiboak fase gaseosotik fase likidoan pairatzen duen erreakzioraino egiten duen bidea erakusten baita, eta sekuentzia horri dagokion erresistentzien modeloa.**

X gasaren molekulen fluxu netoa (molekula·cm$^{-2}$·s$^{-1}$), fase kondentsaturaino, honela idatzi ahal izango da:

$$J = \frac{N_X \bar{u}}{4} \gamma \qquad (6.1)$$

non $\frac{N_X \bar{u}}{4}$, kolisio-frekuentzia baita, azalera-unitateko, teoria zinetikoak emandakoa; eta $\gamma$, harrapaketa-koefiziente netoa, zeinak gorago aipatu diren prozesu guztiak kontuan hartzen dituen; $N_X$, X gasaren kontzentrazioa baita (molekula·cm$^{-3}$); eta $\bar{u}$, haren batez besteko abiadura. Erresistentzien modeloaren arabera, harrapaketa-koefiziente netoa, garraio- eta harrapaketa-prozesu desberdinekin erlazionatuta dago ondoko erlazioaren bidez (Kolb *et al.,* 1997):

$$\frac{1}{\gamma_{\text{net}}} = \frac{1}{\Gamma_g} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{\text{dis}} + \Gamma_r} \qquad (6.2)$$

non $\Gamma_g$, $\Gamma_{dis}$ eta $\Gamma_r$, ondoko harrapaketa-koefizienteak diren: difusiokoa, gas-fasean; espezie gaseosoen disoluziokoa eta erreakziokoa, fase likidoan, hurrenez hurren. $\alpha$, masa-egokitzearen koefiziente deitzen da, eta zera adierazten du: molekula gaseoso baten harrapaketa itzulgarriaren probabilitatea, molekula horrek gainazal kondentsatuaren gainean talka egiten duenean, eta honela definitzen da:

$$\alpha = \frac{\text{Harrapatutako molekula gaseosoen kopurua, denbora-unitateko}}{\text{Gas/gainazala talken frekuentzia}} \qquad (6.3)$$

$\Gamma_g$-ren, $\Gamma_{dis}$-ren edo/eta $\Gamma_r$-ren balio handientzat, dagozkien erresistentziak arbuiagarriak dira, eta $\gamma$-ren balio maximoa, $\alpha$-ren baliora hurbilduko da ((6.1) eta (6.3) ekuazioek bat egiten dute, praktikan). $\alpha$ magnitude adimentsional bat da, magnitude erlatibo bat da gas/gainazala talken frekuentziarekiko, eta erreferentzia-sistema moduan erabiliko da beste harrapaketa-koefizienteentzat; horien balio hurbilduak orain erakutsiko dira.

$\Gamma_g$-rekin hasita, X gaseosoaren molekulen fluxua, difusioz *d* diametroa duen partikula esferiko baten gainazalera iristen dena, honela adierazten da: $\frac{2 D_X^g N_X}{d}$, eta kolisio-frekuentziarekiko normalizatuz, $\Gamma_g$-rentzat, lehen hurbilketa batean, zera lortzen da:

$$\Gamma_g = \frac{8 D_X^g}{\bar{u}\, d} \qquad (6.4)$$

edo, kontuan hartuta Boltzmann-en abiaduren distribuzio-funtzioaren distortsioa —zeina kontuan hartu behar baita gainazalak egiten duen gasaren harrapaketa esanguratsua denean—, $1/\Gamma_g$ terminoa honela gertatzen da:

$$\frac{1}{\Gamma_g} = \frac{\bar{u}\,d}{8D_X^g} - \frac{1}{2} \qquad (6.5)$$

non $D_X{}^g$, X-ren difusio-koefizientea baita, fase gaseosoan.

### *6.1. adibidea*

*X gas baten harrapaketa aerosoletan: prozesu mugatzailea.*

X gas baten harrapaketa-abiadura, partikula monodispertsoz osatutako aerosol baten barnealderaino edo hodei baten tantatxoen barnealderaino, biderkadura bat izango da: (6.1)-ek adierazten duen fluxua bider aerosolaren gainazal espezifikoa (bolumen-unitatean, A, dagoen aerosolaren gainazalaren azalera); γ-ren balioan parte hartuko dute difusio- eta egokitze-prozesuek, eta, beraz:

$$\gamma = \left[\frac{1}{\Gamma_g} + \frac{1}{\alpha}\right]^{-1}$$

Goiko adierazpen horretan (6.4)-an $1/\Gamma_g$-rentzat lortu den balio aproximatua ordezkatuz, zera lortzen da γ-rentzat:

$$\gamma = \left(\frac{1}{\Gamma_g} + \frac{1}{\alpha}\right)^{-1} = \left(\frac{\bar{u}d}{8D_x^g} + \frac{1}{\alpha}\right)^{-1} = \left(\frac{\bar{u}\,r}{4D_x^g} + \frac{1}{\alpha}\right)^{-1} = \left[\frac{\bar{u}}{4}\left(\frac{r}{D_x^g} + \frac{4}{\bar{u}\,\alpha}\right)\right]^{-1}$$

eta kontuan hartuta $d = 2r$ dela ($r$ = erradioa), harrapaketa-abiaduraren balioa hau izango da:

$$v_{in} = J\,A = \frac{N_X \bar{u}}{4}\gamma A = \frac{N_X \bar{u}}{4}\left[\frac{\bar{u}}{4}\left(\frac{r}{D_x^g} + \frac{4}{\bar{u}\,\alpha}\right)\right]^{-1} A = \left(\frac{r}{D_x^g} + \frac{4}{\bar{u}\,\alpha}\right)^{-1} N_x\,A$$

Goiko adierazpen horren bigarren gaiaren lehen batugaiak zera deskribatzen du, difusiozko harrapaketa gainazaleraino; bigarren batugaiak, kolisio molekularren kausaz gertatutako harrapaketa. Gainazal akuosoentzat, α-ren balioak, gas oso disolbagarrientzat, 0,1 eta 1 artean daude; disolbagarritasunarekin gutxituz doaz eta handiagotuz doaz tenperatura gutxitzen den heinean. 6.1. taulan balioak ematen dira espezie atmosferiko garrantzitsu batzuentzat, eta 5.1. taulako *H*-ren balioak gogoratzen dira, α-ren aldakuntza disolbagarritasunarekin argitzeko.

**6.1. taula. Espezie batzuen masa-egokitzearen koefizienteen balioak, ur likidoan eta inguruko tenperaturan.**

| Espeziea | α | $H$, M·atm$^{-1}$ |
|---|---|---|
| $NO_2$ | $>2\times10^{-4}$ [a] | $1{,}2\times10^{-2}$ [b] |
| $O_3$ | $\geq1\times10^{-2}$ [b] | $1{,}03\times10^{-2}$ [b] |
| OH | $\geq1\times10^{-2}$ [b] | 39 [b] |
| $HO_2$ | $>2\times10^{-2}$ [b] | 690 [b] |
| $SO_2$ | $\geq1{,}2\times10^{-1}$ [b] | 1,36 [b] |
| $H_2O_2$ | $1{,}8\times10^{-1}$ [b] | $8{,}44\times10^{4}$ [b] |
| $HNO_3$ | $\geq0{,}05$ [b] | $2{,}1\times10^{5}$ [c] |

[a] (Jacob, 2000) ; [b] NASA, 17. Ebal.; [c] (Lelieveld eta Crutzen, 1991).

$\alpha > 0{,}05$ denean eta troposferan ohikoak diren balioentzat: $D^g$ (0,2 cm$^2$·s$^{-1}$) eta $\bar{u}$ ($3\times10^4$ cm·s$^{-1}$), hodeietako tantatxoek ($r\times10$ μm) egiten duten gasen harrapaketa, difusioak kontrolatuta egoteko joera dago: $v_{in} \rightarrow D^g A N_x / r$. Erkatzeko, aerosolek ($r\times0{,}1$ μm) (ez hodeiek) egindako gasen harrapaketa, kolisio askeen frekuentziak kontrolatuta egoteko joera dago: $v_{in} \rightarrow \dfrac{\bar{u}\,\alpha\, A N_x}{4}$.

Harrapaketa-koefizienteen deskripzioarekin jarraituz, $\Gamma_{dis}$-k delakoak ordezkatzen ditu, erresistentzien modeloan, disolbagarritasunaren mugak eta difusioaren mugak. §2.11n adierazi zenez, Fick-en lege makroskopikoek ((2.29) eta (2.30) ekuazioak) gobernatzen dute difusio molekularra. Suposatuz gure sisteman ez dela erreakziorik gertatzen, goiko ekuazio horiek gobernatzen dute materiaren garraioa, eta honela adierazi ahal izango dira:

$$J_{X,lik} = -D_X^l \frac{\partial[X]}{\partial z} \tag{6.6}$$

$$\frac{\partial[X]}{\partial t} = D_X^l \frac{\partial^2[X]}{\partial z^2} \tag{6.7}$$

Ekuazio horiek definitzen dute, denborarekiko, X-ren kontzentrazioa (molekula kopurua, bolumen-unitateko) tantaren barnealdean, non, orain, $D_X^l$, baita X-ren difusio-koefizientea fase likidoan, eta $\dfrac{\partial[X]}{\partial z}$ delakoa, kontzentrazioaren gradientea baita, $z$ direkzioan (tantaren gainazalarekiko normala, noranzkoa, tantaren barnealdera, haren zentrora). (6.7) ekuazioa ebatzi daiteke inguru-baldintza batzuentzat. Adibidez, suposatuz gainazalean geruza fin bat dagoela eta geruza horretan espezie disolbatuak daudela eta espezie horiek orekan daudela gainazalaren aldamenean dagoen gasarekin, orduan, transferentzia-abiadura, azalera-unitateko eta

gasa likidoarekiko esposizioan $t$ denboran zehar egon bada, proportzionala izango da X-ren kontzentrazio-gradientearekiko, gradiente hori geruza interfazialaren eta fase likidoaren artean egonik. Denbora laburretarako, tantaren barrualdeko kontzentrazioa txikia izango da ($[X]_{barnealdea} \rightarrow 0$), eta abiaduraren balioa:

$$\text{Abiadura} = [X]_{interfaze}\sqrt{\frac{D_X^l}{\pi t}} \tag{6.8}$$

$(D_X^l\, t)^{1/2}$ delakoak luzera-dimentsioak ditu, eta haren esangura fisikoa zera da, geruza interfazial finaren lodiera. Zehatzago, interfazean disolbatuta dauden espezieak, geruza fin batean daude disolbatuta, geruza horren lodiera $(D_X^l\, t)^{1/2}$ izanik, eta aldameneko gasarekin orekan daude Henry-ren legearen arabera, hots, $[X]_{interfaze}$ erlazionatuta dago fase gaseosoan X-k duen kontzentrazioarekin, $N_X$, Henry-ren legearen arabera (5.22):

$$[X]_{interfaze} = N_g HRT \tag{6.9}$$

baldin eta mantentzen badira $H$ konstantearen ohiko unitateak, $mol \cdot L^{-1} \cdot atm^{-1}$. $[X]_{interfaze}$ delakoa (6.8)-an ordezkatuz, lortzen da gasaren transferentzia-abiadura:

$$\text{Abiadura} = N_g HRT\sqrt{\frac{D_X^l}{\pi t}} \tag{6.10}$$

eta adierazpen horrek, kolisio-frekuentziarekiko normalizatuz, $\Gamma_{dis}$ kalkulatzea ahalbidetzen du:

$$\Gamma_{dis} = \frac{4HRT}{\bar{u}}\sqrt{\frac{D_X^l}{\pi t}} \tag{6.11}$$

non behatzen baita ezen $\Gamma_{dis}$ gutxitu egiten dela gasak likidoaren presentzian igarotzen duen esposizio-denborarekin, zeren eta birbaporatzea gero eta garrantzitsuago bilakatzen baita disolbatutako espezien kontzentrazioa handiagoa egiten den heinean. (6.11) ekuazioak eskatzen du ezen fase kondentsatuak duen lodiera, $(D_X^l\, t)^{1/2}$ baino handiagoa izatea, eta hori ez ohi da gertatzen aerosol-partikula submikroskopikoen kasuan (metatze-modua). Kasu horietan, X-ren kontzentrazioa, fase kondentsatuan, Henry-ren legeaz adierazten da: $[X]_{interfaze} = [X] = N_g HRT$.

Fase likidoan gertatzen den erreakzioaren gainean, suposatu lehen ordenako prozesu itzulgaitz bat dela, eta abiadura-konstantea, $k$, horrela, erreakzioak eragindako X-ren desagertze-abiadura, disoluziotik, zera izango da: $-\frac{d[X]}{dt} = k[X]$, eta hori Fick-en bigarren legeari, (6.7) adierazpenari, gehitu egin beharko zaio, eta zera lortzen da:

$$\frac{\partial[X]}{\partial t} = D_{l,X}\frac{\partial^2[X]}{\partial z^2} - k[X] \qquad (6.12)$$

Ekuazio hori ebatzi egin daiteke suposatuz $t = 0$ denean, [X] = 0 dela, eta edozein $t$-rentzat $z = \infty$ denean, [X] = 0 dela ere, eta interfazearen geruza fina Henry-ren orekan dagoela aldameneko gasarekin. Baldintza horietan, eta $kt >> 1$ diren balioentzat, erreakzioaren abiadura normalizatuaren balioa hau da:

$$\Gamma_r = \frac{4HRT}{\bar{u}}\sqrt{D_X^l k} \qquad (6.13)$$

$\Gamma_r$ zera da, $\gamma_r$-ren kolisio-frekuentziarekiko balio normalizatua, hots, erreakzio-probabilitatea, datu zinetikoetatik abiatuta kalkulatzen dena eta haren ohiko izendapena $\gamma$ baita; zera adierazten du: gasaren fase kondentsatuaren kontrako kolisioen frakzio netoa, zeinak, erreakzioaren kausaz, gasaren harrapaketa itzulezina erakartzen baitu. Gorago adierazi denez, (6.13)-ren dedukzioak suposatzen du erreakzioa itzulezina dela. Prozesu erreaktibo itzulgarrien kasuetan, harrapaketa eman daiteke erresistentzien modelo konplexuagoen bidez (Jayne *et al.,* 1992), eta gainazalean gertatzen diren erreakzioak barneratuz ere (6.1. irudiko $1/\Gamma_{r,int}$ delakoa) (Jayne *et al.,* 1996).

(6.2)-ren batugai desberdinen balioek ahalbidetzen dute haien abiadura erlatiboen arteko erkaketa, eta horrekin batera, X erreaktiboa gas-fasetik fase likidoan pairatzen duen erreakziora doan prozesuen segidan zein edo zeintzuk diren abiadura mugatzailea determinatzea. Agian, harrapaketa-prozesu desberdinen abiadura erlatiboen erkaketa baino, argigarriagoa litzateke haien denbora karakteristikoen erkaketa, hots, haien denbora-eskala desberdinena. 6.2. taulan ematen dira haiek definitzen dituzten adierazpenak eta balioak, tamaina desberdineko aerosolentzat.

**6.2. taula. Denbora karakteristikoak partikula likidoek gasen harrapaketarekin, eta gasek fase likidoan duten erreakzioekin, asoziatuak [a].**

| Prozesuak | Denbora karakteristikoa | τ-ren balioak (s) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | r = 0,1 μm | r = 10 μm | r = 100 μm |
| Difusioa, fase gaseosoan, $\tau_{D_g}$ | $\frac{a^2}{\pi^2 D_X^g}$ | $10^{-10}$ | $10^{-6}$ | $10^{-4}$ |
| Oreka, gas-likido interfazean ezartzea, $\tau_p$ | $\approx \frac{aH\sqrt{2\pi M_X RT}}{3\alpha}$ | Espezie disolbagarrientzat eta ez-disolbagarrientzat eta $\alpha > 0{,}1$ ; $\tau_p < 1$ s [b] | | |
| Difusioa, fase akuosoan, $\tau_{D_l}$ | $\frac{a^2}{\pi^2 D_X^l}$ | $10^{-6}$ | 0,01 | 1 |
| Erreakzioa, fase akuosoan, $\tau_r$ | $1/k$ | *k*-ren menpean | | |

[a] (Seinfeld eta Pandis, 1998); [b] taulan ematen den $\tau_p$-ren adierazpena, gas oso disolbagarriei dagokie. Gas gutxi disolbagarrientzat, $\tau_p = \tau_{D_l}$. Edozein kasutan, atmosferako kimikan, fase akuosoan, interesa duten espezieentzat, hala nola $SO_2$, $O_3$, $HNO_3$, edo $NH_3$, zera betetzen da: $\tau_p < 1$ s.

Ikusten denez, prozesu desberdinen abiadurak bizkor xamarrak dira, eta, partikula-tamaina oso altuentzat salbu —hala nola euri-tantak, non difusioa fase likidoan motela baita—, erreakzioaren abiadura da denboren eskala markatzen duena. Erreakzioak espezie ionikoen artean edo erradikalen artean gertatzen dira, prozesu bimolekularren koefiziente zinetikoak, jeneralki, altuak izanik, baina lehen ordenako pseudokonstantearen balioa, *k*, txikia izan daiteke baldin bigarren erreaktiboaren, Y, kontzentrazio estazionarioa txikia bada ( $X + Y \xrightarrow{k} \text{Produktuak}$, $k = k'[Y]$). Ohartarazi behar da, halaber, ezen disoluzioan dauden espezie erreaktiboak ez ohi direla X espezie gaseosoak: horiek, disolbatzailearekin interakzionatuz, disoziazio- edo ionizazio-prozesuak pairatzen dituzte, gero, $SO_2$-aren kasurako erakutsiko den moduan, erresistentzien modeloan beste gai gehigarri bat suposatuko lukete. 6.3. taulan ematen da laburpen bat, atmosferaren osagai batzuek aerosol mota desberdinekin atmosferan pairatzen dituzten erreakzio heterogeneoekin, ur-edukiaren ordena hazkorraren arabera zerrendatuta.

**6.3. taula. Prozesu heterogeneo garrantzitsuak, troposferan[a].**

| Erreaktiboa | Aerosolaren osaketa | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **Kedarra** | **Hauts minerala** | **Geruza organikoa duten partikulak** | **Sulfatoak, nitratoak** |
| OH | Erreaktibitatearen galera probablea | ? | H-aren abstrakzioa, adizioa | ? |
| $HO_2$ | Erreaktibitatearen galera | Konposizioaren arabera? | Harrapaketa eta erreakzioa? | ? |
| $RO_2$ | Erreaktibitatearen galera probablea | ? | Harrapaketa | ? |
| $O_3$ | Erreaktibitatearen galera, erredukzioa | ? | Erreakzioa, egituraren funtzioa | ? |
| $NO_2$ | Kimisortzioa, HONO-aren formazioa | HONO-aren formazioa ? | Nitrazioa | ? |
| $NO_3$ | Erreaktibitatearen galera | ? | Erreakzioa, adib., aromatikoekin | ? |
| $N_2O_5$ | Hidrolisia edo erreakzioak $NO_2^+$ -aren gisan, substratuaren arabera; nitratozko partikulen edo $HNO_3$(g)-aren formazioa; γ-ren balioak oso aldakorrak | | | |
| $SO_2$ | Oxidazio katalitiko motela | Oxidazio katalitiko probablea | | |
| Beste prozesu batzuk | Erradikalen kimisortzioa | Katalizatzaile metalikoak disolbagarri bilakatzea | Gas-partikula konbertsioa | Harrapaketa, gas azidoen eta basikoen pH-aren funtzioa |

| Erreaktiboa | Aerosolaren osaketa | | |
|---|---|---|---|
| | **Itsas gatz delikueszentea** | **Sulfuriko-tantak** | **Tantak, hodeiak, izotza** |
| OH | Erreaktibitatearen galera probablea | Harrapaketa? | Harrapaketa? |
| $HO_2$ | Harrapaketa probablea eta erreakzioa | | Harrapaketa, izotz-galera |
| $RO_2$ | Disolbagarritasunak mugatutako harrapaketa? | | Disolbagarritasunak mugatutako harrapaketa |
| $O_3$ | Harrapaketa | | Erreaktibitatearen galera bizkorra, disolbagarritasunak mugatua |
| $NO_2$ | ClNO-aren formazioa, NaCl lehorraren gainean | | HONO-aren formazioa izotz gainean? Uretan? |
| $NO_3$ | Erreakzioa, $I^-$-arekin | | Disolbagarritasun baxua |
| $N_2O_5$ | $ClNO_2$-aren eta beste konp. halog. formazioa. | Hidrolisia | Hidrolisia |
| $SO_2$ | Oxidazioa itsasoko atmosfera kontaminatuan | | Oxidazioa, $H_2O_2$-ak, $O_3$-ak, eta abarrek eraginda |
| Beste prozesu batzuk | Harrapaketa, gas azidoen eta basikoen pH-aren funtzioa | $NH_3$-aren harrapaketa, pH-aren aldaketak | Interfazeko fenomenoak, aerosolen prozesaketa |

[a] (Schurath eta Naumann, 1998)

Bukatzeko, eta jadanik iruzkindu den moduan eta goiko taulan, parte batean, aipatu den moduan, ebidentzia hazkorra dago prozesu heterogeneoak ez direla soilik gertatzen tanta likidoen barnealdeetan, baizik eta haien interfazeetan edo/eta partikula solidoen gainazaletan ere. Erreakzio horietako batzuek atmosferan garrantzia dute, hala nola nitrato erradikalena itsas gatzen aerosoletako NaCl-aren gainean, 6.4 taulan, nitrogenoaren beste konposatu batzuen antzeko erreakzioekin batera, erakusten dena, eta itsas aerosoletatik halogenoen galeraren kausatzaileak direnak (kloroa eta, neurri handiago batean, bromoa) (Ayers *et al.,* 1999), eta aerosol horietatik Cl-aren eta Br-aren konposatuen askapenaren erantzuleak ere, ozonoaren suntsipenean aktiboak izango direnak.

**6.4. taula. Nitrogenoaren konposatuen prozesu heterogeneo batzuen erreakzio-probabilitateak itsas gatzaren gainazalen gainean.**

| Erreakzioa | γ-ren balioak |
|---|---|
| $NO_3(g) + Na^+Cl^-(s) \rightarrow Cl(g) + Na^+NO_3^-(s)$ | 0,042 [a]; $<6\times10^{-2}$ [b] |
| $N_2O_5(g) + Na^+Cl^-(s) \rightarrow ClNO_2(g) + Na^+NO_3^-(s)$ | $3\times10^{-4}$ [c]; $<5\times10^{-3}$ [b] |
| $N_2O_5(g) + Na^+Br^-(s) \rightarrow BrNO_2(g) + Na^+NO_3^-(s)$ | $2\times10^{-3}$ [c] |
| $HNO_3(g) + Na^+Cl^-(s) \rightarrow HCl(g) + Na^+NO_3^-(s)$ | $3{,}1\times10^{-3}$ [d]; $2\times10^{-3}$ [b] |

[a] (Gratpanche eta Sawerysyn, 1997); [b] NASA, 17. Ebal.; [c] (Koch *et al.,* 1999); [d] (Davies eta Cox, 1998).

Nitrogenoaren oxidoek parte hartzen dute, halaber, aerosol karbonazeoen gaineko erreakzio superfizial heterogeneoetan:

$$NO_2 + R_{red}/\text{ kedarra} \xrightarrow{H_2O} HONO + R_{ox}/\text{ kedarra}$$

eta horietan, γ-ren balioak, hasierako $\gamma = 0{,}01$ balio batetik abiatuta, erreakzio-denborarekin gutxituz doaz (gune aktiboen saturazioa). Aipatutako prozesua garrantzitsua izan daiteke baldin eta atmosferako mekanismo baten bidez kedarraren erreaktibitate superfiziala gutxitzen bada, zeren, orduan, HONO-aren kontzentrazioa 20 ppb-raino iritsi baitaiteke (Kalberer *et al.,* 1999), horrelako kontzentrazio altuek OH erradikalen formazioan izan ditzaketen ondorioekin (ikus, 3.1. adibidean, OH erradikalen ekoizpenean iturri desberdinek duten garrantziaren gaineko eztabaida). Beste erreakzio bat, asko aztertu dena, zeren troposferako ozonoaren hustubide bat izan baitaiteke, kedarraren gainazaleko guneetan (GG) gertatzen den erreakzioa da:

$$2\,O_3 + GG \rightarrow GG + 3\,O_2$$

eta erreakzio horrentzat, $\gamma_{net}$-ren balioak oso anitzak dira laborategi desberdinetan (Schurath eta Naumann, 1998).

Bukatzeko, gainazalen gainetan gertatzen den beste erreakzio baten azken adibide bat, gero sakon aztertuko dena 8. kapituluan, zeren eta giltza baita ozonoaren estratosferako suntsipenean, HCl eta $ClONO_2$ deribatu klorodunen transformazio-erreakzioa da, ozonoaren suntsiketaren zikloan inaktiboak direnak, $Cl_2$ konposatu aktiboa emateko:

$$HCl(s) + ClONO_2(g) \rightarrow Cl_2(g) + HNO_3(s)$$

prozesu hau gertatzen da izotzaren edo azido nitriko trihidratoaren partikula solidoen gainetan, eta, halaber, azido sulfurikozko aerosolen fase likidoan, Estratosferako Hodei Polarretan (EHP) presente daudenak (Solomon, 1999).

### *6.3. $SO_2$-AREN OXIDAZIO-ABIADURA TROPOSFERAN*

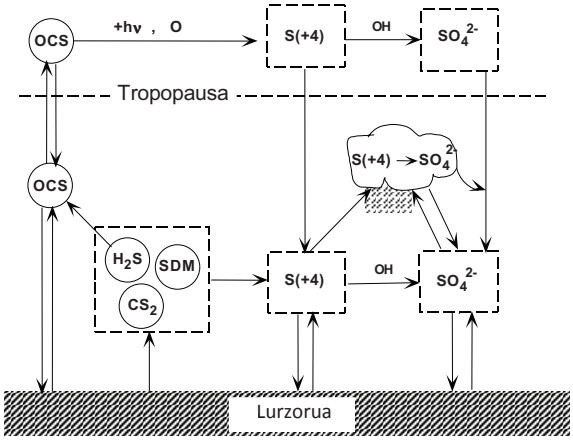
i) *Sufrearen konposatu erreduzituak*

Jadanik aipatu dira, 2. kapituluan, $SO_2$-aren emisioak, iturriak... Kontaminatzaile primarioen artean $SO_2$-ak kezka handienetakoa sortu du, bera baita euri azidoen sortzaile nagusia. Aipatu da, halaber, $SO_2$-a ez dela atmosferara egozten den sufrearen konposatu bakarra, beste konposatu batzuk ere emititzen dira, oxidazio-egoera baxuagoetan daudenak: $H_2S$, $CH_3SH$, $CH_3SCH_3$, $CH_3SSCH_3$ eta $CS_2$, jatorri batez ere biogenikoa dutenak. Emisio horien guztiorien artean, ozeanoetatik datorren dimetil sulfuroarenak nabarmentzen dira (15-25 Tg), hots, sufrearen emisio totalen laurdena, gutxi gorabehera (ikus 2.2. taula). Konposatu guztiok, ohiko oxidatzaileen bidez eta oraindik zeharo argituta ez dauden mekanismoei jarraituz, $SO_2$-raino oxidatzen dira: egunez, OH-aren bidez eta gauez, $NO_3$-aren bidez, eta are Cl-arekin, itsas inguruetan, 6.5. taulan ematen diren datuek adierazten duten moduan. Horrela formatutako $SO_2$-a errekuntza-prozesuetan emititurikoarekin —naturalak zein atropogenikoak— elkartzen da, eta haren oxidazioak jarraitzen du azido sulfurikozko edo sulfatozko aerosoletaraino, eta hori gertatzen da gas-faseko erreakzio homogeneoetan zein fase kondentsatuetako (likidoa, solidoa) erreakzio heterogeneoetan. 6.2. irudian ematen da eskema laburtu bat, non agertzen baitira sufrearen konposatu erreduzituek jalki arte pairatzen dituzten prozesuak, jalkitze hezearen bidez (euri azidoa) edo/eta jalkitze sikuaren bidez (aerosoletan).

**6.5. taula. Sufrearen konposatu erreduzituen oxidazio-abiaduren konstanteak, troposferan, 298 K-ean.**

| Konposatua | $k$ , $cm^3 \cdot molekula^{-1} \cdot s^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|
| | OH , $k \times 10^{12}$ | $NO_3$ , $k \times 10^{15}$ | Cl , $k \times 10^{12}$ |
| $H_2S$ | 4,7 [a] ; 4,7 [b] | <1 [a] ; <0,8 [b] | 74 [a] ; 74 [b] |
| OCS | $2,0 \times 10^{-3}$ [a] ; $1,9 \times 10^{-3}$ [b] | <1 [a] ; <1 [b] | $<1 \times 10^{-4}$ [a] ; $<1 \times 10^{-4}$ [b] |
| $CS_2$ | <0,002 [a]; <0,002 [b] | <0,4 [a] ; <0,40 [b] | $<4 \times 10^{-3}$ [a] ; $<4,0 \times 10^{-3}$ [b] |
| $CH_3SH$ | 33 [a] ; 33 [b] | $9,2 \times 10^2$ [a] ; $8,9 \times 10^2$ [b] | $2,0 \times 10^2$ [a] ; $2,0 \times 10^2$ [b] |
| $CH_3SCH_3$ | 7,0 [a] ; 4,7 [b] | $1,1 \times 10^3$ [a] ; $1,1 \times 10^3$ [b] | $3,4 \times 10^2$ [a] ; $3,5 \times 10^2$ [b] |
| $CH_3SSCH_3$ | 230 [a] ; 230 [b] | $7 \times 10^2$ [a] ; $5,3 \times 10^2$ [b] | |

[a] IUPAC, datu gaurk.; [b] NASA, 17. Ebal.




**6.2. irudia. Sufrearen konposatuen oxidazio-prozesuen irudi eskematikoa (Berresheim *et al.*, 1995), egokitua.**

ii) *Kontsiderazio orokorrak*

Behin $SO_2$-a emititu eta gero, ke-luman edo inguruko atmosferan oxidatu egiten da eta azido sulfurikozko edo sulfatozko aerosolak formatzen dira, eta formazio hori jazotzen da edo fase gaseosoan, edo fase likidoan, edo solidoen gainazalen gainean —edo hiruren konbinazioan— gertatzen diren erreakzioen bidez. Zentral termoelektrikoetako ke-lumetan eginiko $SO_2$-aren oxidazioaren abiaduren gaineko landa-azterketek ematen dute oxidazio-tasak $< \%\ 10\ h^{-1}$ direla, eta abiadura horiek askoz handiagoak dira ke-luma hodeietan zehar edo lainoetan zehar higitzen denean. Halaber, behatu egin da oxidazio-tasak handiagoak direla udan neguan baino, baita eguerdian gauerdian baino ere. Urtaroen efektuok eta eguneko orduaren efektuok iradokitzen dute oxidazioaren gainean fotokimikak eta, agian, tenperaturak, duten garrantzia, nahiz eta horrek ez inplikatu derrigorrez oxidazio-erreakzioak izaera fotokimikokoak direla, zeren eta, esaterako, oxidatzaileak fotokimikoki era baitaitezke, eta ematen du zenbait behaketetatik horrela ondoriozta daitekeela, zeren ke-lumetako oxidazio-tasak era nabarian handitzen baitira haiek oxidatzaile fotokimikotan aberatsa den inguruko airearekin nahasten direnean.

Airean gertatzen den oxidazioaren gaineko beste kontu batzuetan sartu gabe —aerosolen presentzia edo absentzia, hodeiak, eta abar—, komeni da adieraztea ur likidoaren presentziak inguru bat ahalbidetzen duela non ur-fasean gertatzen diren erreakzioak gerta baitaitezke, eta gaur egunean uste da hori dela, hain zuzen, baldintza jakin batzuen pean, $SO_2$-aren oxidazioa era esanguratsu batean faboratzen duena. Jarraian, beraz, gas-faseko erreakzio posibleak eztabaidatuko dira, gero fase likidoan gertatzen direnetara pasatzeko eta, amaitzeko, gainazal solidoen gainean gertatzen direnetara.

### *6.4. ERREAKZIO HOMOGENEOAK GAS-FASEAN*

Troposferan, $SO_2$-aren oxidazioa gauza dezaketen oxidatzaile potentzial ugari daude, hala nola $O_3$-a; oxigeno atomikoa, $O(^3P)$, eta erradikal labilen espezie guztiak, hala nola hidroxiloa ($OH^\bullet$), hidroperoxiloa ($HO_2^\bullet$), nitratoa ($NO_3^\bullet$), peroxiloa ($RO_2^\bullet$), Criegee birradikalak ($^\bullet R_1R_2COO^\bullet$), aurretik aipatuta daudenak. Gainera, $SO_2$-a, funtsezko egoeran, singletea da, eta erradiazio aktinikoa absorbatzen du, eta horrek haren oxidazioarekiko labilitatea areagotu egin dezake. Zehazki, eta azken prozesu horretan sakonduz:

$$SO_2(S_0) + h\nu \ (240 < \lambda < 330\,\text{nm}) \begin{cases} \nearrow SO_2^*(S_1) \\ \searrow SO_2^*(S_2) \end{cases}$$

eta bi egoera singlete eszitatu formatzen dira, eta beste egoera triplete bat, «debekatua»:

$$SO_2(S_0) + h\nu \ (340 < \lambda < 400\,\text{nm}) \rightarrow SO_2^*(T_1)$$

intentsitate gutxikoa dena. Egoera eszitatu horiek ez dira disoziatzen, eta bat-bateko galdera hau da: zein da egoera eszitatu horien patua? Zehazkiago, airean, singlete eszitatuak berehala desaktibatu egiten dira funtsezko egoeraraino ala gurutzatu egiten dira $T_1$ egoera tripleteraino, zeina erlatiboki egonkorra baita? Nahiz eta egoera eszitatu horren eta atmosferaren osagai desberdin batzuen artean erreakzio ugari bururatu egin daitezkeen, ematen du tripletearen desaktibazioa ia esklusiboki gertatzen dela atmosferako $O_2$-ari transferitzen zaion kolisio-energiaren bidez:

$$SO_2^*(T_1) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow SO_2(S_0) + O_2(a^1\Delta_g)$$

eta, ikusten denez, oxigenoaren lehen singlete eszitatuaren formazioa gertatzen da, nahiz eta oxigeno eszitatu horien formazio-abiadura arbuiagarria izan beste iturri batzuetatik datozenekin alderatuta. Horrela, nahiz eta $SO_2$-ak erradiazioa absorbatzen duen abiadura hautemangarri batean, formatzen diren egoera eszitatuak nagusiki prozesu fotofisikoen bidez desaktibatzen dira, eta ez da aintzat hartzekoa $SO_2$-tik $H_2SO_4$-rainoko fotooxidazio zuzena, eta, beraz, beste mekanismo posible batzuk kontsideratu beharko dira.

Metatutako ebidentziak iradokitzen du ezen azido sulfurikozko aerosolak formatzeko prozesu bizkorrena eta efizienteena $SO_2$-ak hidroxilo erradikalarekin pairatzen duen oxidazioa dela:

$$OH + SO_2 \xrightarrow{M} HOSO_2$$

eta $HOSO_2$ aduktua formatzen da, FTIR espektroskopiaz (espektroskopia infragorria Fourier-en transformatuarekin) argonezko matrize batean 11 K-ean identifikatua izan dena. Inguruko presio eta tenperaturan, azken erreakzioaren ordena 2 eta 3 artekoa da, eta konstanteen balioak $k_0 = 4{,}5\times10^{-31}[N_2](T/300)^{-3{,}9}$, $k_\infty = 1{,}3\times10^{-12}(T/300)^{-0{,}7}$ eta $F_c$=0,525 (IUPAC, datu gaurk.), eta horrek suposatzen du, 298 K-ean eta 1 atm-ean, $k$=4,3×10$^{-13}$ cm$^3$molekula$^{-1}$s$^{-1}$ dela. Behin $HOSO_2$ erradikala formatuta, atmosferako oxigenoarekin erreakzionatzen du, $SO_3$-a formatuz:

$$HOSO_2 + O_2 \xrightarrow{M} HO_2 + SO_3$$

eta abiadura-konstantearen balioa, prozesu horrentzat eta 298 K-ean, $k = 4{,}3 \times 10^{-13}$ cm$^3$·molekula$^{-1}$·s$^{-1}$ (IUPAC, datu berrik.), eta horrek inplikatzen du aduktuaren bizitza-denborak oso laburrak izatea, 0,5 μs ingurukoak, itsas mailan. (6.15) erreakzioa, kate-erreakzio baten pauso bat da (Stockwell eta Calvert, 1983):

$$OH + SO_2 \xrightarrow{M} HOSO_2 \qquad (6.14)$$

$$HOSO_2 + O_2 \xrightarrow{M} HO_2 + SO_3 \qquad (6.15)$$

$$HO_2 + NO \rightarrow HO + NO_2 \qquad (6.16)$$

eta OH erradikalak birsortu egiten dira.

$SO_2$-aren oxidatzaile posible bat, aire kontaminatuetan, Criegee erradikalak dira, ozonoaren eta olefinen arteko erreakzioetan formatutakoak, aurreko kapituluan aztertu zirenak. Cox-en eta Penkett-en esperimentu klasikoek erakutsi zuten ezen $SO_2$-a oso bizkor oxidatzen zela $O_3$-aren eta olefinen aldibereko presentzian, eta bizkortasun hori ezin zitzaiokeen egotzi $O_3$-aren bidezko $SO_2$-aren oxidazio zuzenari, azken hori oso motela baita inguruko tenperaturan ( $k < 8 \times 10^{-24}$ cm$^3$ molekula$^{-1}$ s$^{-1}$), baizik eta egotzi beharko zitzaiola $O_3$ + olefinak erreakzioaren bitarteko produktuek eragindako oxidazioari:

$$RCHOO + SO_2 \rightarrow \text{Produktuak} + SO_3 \qquad (6.17)$$

Cox-ek eta Penkett-ek egindako hasierako esperimentuen ondoren, (6.17)-k adierazten duen Criegee-ren erradikalek eragindako $SO_2$-aren $SO_3$-rainoko oxidazioaren aldeko ebidentzia esperimentala metatuz joan da, baina mekanismoak ez daude guztiz argituta, zeren erreakzio horretan, produktu gisan, formaldehidoa eta azido formikoa detektatu dira, kontzentrazio aldakorretan, sisteman dagoen $SO_2$-aren kontzentrazioaren arabera. $SO_3$-aren etekina, $O_3$ + olefina erreakzioen bidez, hauen araberakoa izango da: noski, formaturiko Criegee-ren erradikalen kopuruaren eta (6.17) ekuazioaren abiadura-konstantearen araberakoa, eta horien balioak parte hartzen duten erradikal konkretuen (eta beraien kontzentrazioen) araberakoak izango

dira. Horregatik, (6.17) ekuazioak, baldintza konkretuetan (Boy *et al.,* 2012), OH-aren bidezko $SO_3$-aren formazioarekin lehia dezake. Horrela oraintsu kuantitatiboki demostratu da (Mauldin III *et al.,* 2012), Finlandiako eskualde oihantsuan kokatutako SMEAR estazioan egindako landa-neurketetan, non limoneno, $\alpha$-pineno eta beste monoterpeno batzuen emisio ugariak baitaude, Criegee-ren birradikalen iturri ongi ezagunak. Aipatu behar da (6.17) erreakzioa gaueko orduetan ere gerta daitekeela, $SO_2$-aren beste oxidazio-erreakzioak ez bezala.

Gorago aipatu den moduan, $SO_3$-a formatzeko beste erreakzio posible batzuk hauek dira:

$$SO_2 + O(^3P) \xrightarrow{M} SO_3 \qquad (6.18)$$

$$SO_2 + O_3 \rightarrow SO_3 + O_2 \qquad (6.19)$$

baita nitrato, peroxi, hidroperoxi, eta beste erradikalen bidez gertatzen direnak ere. (6.18) erreakzioa ez bide da garrantzitsua troposferako ohiko baldintzen pean, zeren, nahiz eta abiadura bimolekularraren konstantea erlatiboki altua izan, oxigeno atomikoaren kontzentrazioa oso baxua baita. Soilik aldiuneko garrantzia izan dezake aparteko kasuetan, hala nola ikatzezko zentral termikoen ke-lumetan, non $NO_2$-aren kontzentrazio hautemangarriak egon baitaitezke presente, eta zeinaren fotodisoziazioak $O(^3P)$-aren kontzentrazio esanguratsuak ekoitz baititzake. Bakarrik orduan, (6.18) erreakzioaren abiadura ohargarria izan daiteke. Tximiniatik aldentzen den heinean, ke-lumaren diluzioak eragingo du bai $SO_2$-aren eta bai $O(^3P)$-aren kontzentrazioen gutxitzea, eta bai, neurri handiagoan, $SO_3$-aren formazio-abiaduraren gutxitzea (Hewitt, 2001).

Criegee erradikalen kasuan adierazi zen moduan, $O_3$ + $SO_2$ erreakzio-abiaduraren konstantea, gas-fasean, oso motela da $SO_2$ atmosferikoaren oxidazioan esanguratsua izateko. Gauza bera gertatzen da beste erradikalekin (OH erradikalekin salbu), zeintzuen abiadura-konstanteak (ikus 6.6. taula) edo/eta kontzentrazioak hain baxuak izanik, eta denen kontribuzioen batura egin arren ere, $SO_2$-aren oxidazio atmosferikoan atal oso txikia suposatzen dute; beraz, oxidatzaile gailena OH-a da.

(6.15)-ean, (6.17)-an edo beste edozein $SO_2$-aren oxidazioan sortutako $SO_3$-ak oso bizkor erreakzionatuko luke ur-lurrunarekin azido sulfurikoa formatzeko:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad (6.20)$$

baina prozesu horrek ez du betetzen (6.20)-an adierazitako molekularitatea. Horrela, Lovejoy-k eta kolaboratzaileek aurretiko emaitzak konfirmatu zituzten, zeintzuetan ikusten baitzen erreakzio hori bigarren ordenakoa dela urarekiko. Halaber, tenperaturarekiko aldakuntza negatibo bortitza aurkitu zuten, eta efektu isotopiko esanguratsua ere, eta horrek guztiorrek eramaten du zera proposatzera (Lovejoy *et al.,* 1996): erreakzioa bi etapatan gertatzen dela, bata, $SO_3$-aren eta $H_2O$-aren arteko

asoziazio bizkorra, eta bestea aduktuaren eta bigarren ur-molekularen arteko prozesu motelagoa, zeinean $H_2SO_4$ formatzen baita:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow SO_3.H_2O \xrightarrow{+H_2O} H_2SO_4.H_2O$$

eta $SO_3$-aren desagerpenerako ondoko tenperaturaren funtzioko adierazpena proposatzen da (NASA, 17. Ebal.):

$$k = 8{,}5 \times 10^{-41}\, T\, e^{(6544/T)}[H_2O]^2$$

eta adierazpen horrekin kalkulatu da 6.6. taulan eman den balioa. Kalkulu teorikoek erakusten dute hidratazio-abiadura asko aldatzen dela uraren bapore-presioarekin, eta prozesuaren bi etapak konfirmatzen dituzte (Meijer eta Sprik, 1998). Prozesuaren energetika lagunduta geratzen da ur-molekula gehiagoren presentziarekin (Larson *et al.,* 2000), (Loerting eta Liedl, 2000), (Ignatov *et al.,* 2004), zeren eta bigarren molekularen presentzia katalizatzaile gisan aritzen baita. Horrek paper hori bete dezaketen beste espezie atmosferikoren bilaketara eraman du, eta horrela ikusi da $HO_2$ erradikalak (González *et al.,* 2010) eta $H_2SO_4$-ak berak (Torrent-Sukarrat, 2012) $SO_3$-aren hidratazio-prozesuaren energia beheratu egiten dutela.

**6.6. taula. $SO_2$-aren oxidazio atmosferikoaren prozesu posibleen koefiziente zinetikoak, 1 atm-ean eta 298 K-ean [a]**

| Oxidatzailea | $k$, $cm^3 \cdot molekula^{-1} \cdot s^{-1}$ |
|---|---|
| OH | $1{,}5\times10^{-12}$ (300K) |
| $O_3$ | $<2{,}0\times10^{-22}$ |
| $O(^3P)$ | $k_0=1{,}8\times10^{-33}$; $k_\infty=4{,}2\times10^{-14}$ ; (300 K) |
| $HO_2$ | $<1{,}0\times10^{-18}$ |
| $NO_2$ | $<2{,}0\times10^{-26}$ |
| $NO_3$ | $<7{,}0\times10^{-21}$ |
| $CH_3O_2$ | $<5{,}0\times10^{-17}$ |
| ClO | $<4{,}0\times10^{-18}$ |
| ------ | ------ |
| $HOSO_2+O_2$ | $4{,}3\times10^{-13}$ |
| $SO_3+H_2O$ | $2{,}85\times10^{-31}$ $[H_2O]^2$ [b] |

[a] NASA, 17. Ebal.; [b] Iruzkinak testuaren barruan.

Laburtuta, OH erradikalak dira $SO_2$-aren oxidazio atmosferikoa eragiten dutenak, azido sulfurikozko aerosolak formatu arte, eta prozesuok ertainki bizkorrak dira, abiadura-konstanteak 6.6. taulan ematen direnak dira. Oxidazio-abiaduren kalkuluek[10], udako hiletako eguerdietan eta Ipar hemisferioaren

10. OH-ak eragindako oxidazio-abiaduraren kalkulua, $\%\cdot ordu^{-1}$ unitatetan, egin daiteke kontuan hartuta ezen abiadura-ekuazioaren integrazioak, $[SO_2]$-an pseudolehen ordenakoa denak, emaitza hau duela:

latitude ertainetan, ohikoak diren OH-aren kontzentrazioekin (ikus §3.6), hau da, [OH] = (2–10) × $10^6$ molekula·$cm^3$ denean, balio hauek ematen dituzte: (1,4-6,9) %·$ordu^{-1}$, landa-emaitzekin koherenteak direnak, azken horiek aldakorrak dira 1 %·$ordu^{-1}$ eta, baldintza atmosferiko optimoetan (Hewitt, 2001), 10 %·$ordu^{-1}$ artean, baina urrun daude baldintza desberdinetan neurtutako 30 %·$ordu^{-1}$ baliotik. Testuinguru horretan, esan daiteke $SO_2$-aren bizitza-denbora atmosferikoa, OH-arekiko eta haren hondo-kontzentrazioetan ([OH] = 1,0 × $10^6$ molekula $cm^3$), 8 egun ingurukoa dela, eta horregatik distantzia handietara joan daiteke, eta iturrietatik urrun euri azido moduan eragin.

## *6.5. PROZESU HETEROGENEOAK: IONIZAZIO-OREKAK ETA HENRY-REN KONSTANTE EFEKTIBOAK*

Troposferako ur-tanten presentziak —aerosolen, behe-lainoen, hodeien zein euriaren forman— $SO_2$-aren oxidazioa gerta daitekeen beste fase bat suposatzen du.

i) Ionizazio-orekak

$SO_2$-aren disoluzioak, uretan, ondoko oreka ematen du:

$$SO_2(g) + H_2O \rightleftarrows SO_2\,(aq)$$

edo, esplizituago adieraziz:

$$SO_2(g) + H_2O \rightleftarrows SO_2{\cdot}H_2O$$

Aurrera jarraitu baino lehen, komeni da gogoratzea zein den aztertzen ari garen sistemaren oreka-baldintza. Bi faseko sistema batean, bata likidoa da, akuosoa, non solutuaren kontzentrazioa (2 osagaia), hots, disolbatutako $SO_2$-aren kontzentrazioa, $c_2^{W}$ baita (hemendik aurrera W gain-indizea omititu egingo da); eta beste fasea, gaseosoa, non $SO_2$(g)-aren presioa $p_2^{A}$ izango baita (hemen ere A gain-indizea omititu egingo da); $c_2$ eta $p_2$ ez dira independenteak, baizik eta elkarrekin erlazionatuta daude, aurreko kapituluan ikusi zen moduan, Henry-ren legearen bidez:

$$c_2 = H_2 p_2 \qquad (5.22)$$

eta horrek adierazten du 2 osagaiaren disolbagarritasuna, disolbatzaile jakin batean, $T$ tenperaturan, zuzenki proportzionala dela hark, fase gaseosoan, duen presioarekiko, eta $H$, Henry-ren konstantea, tenperaturaren eta disolbatzailearen funtzioa da. Testuinguru termodinamiko honetan, komeni da gogoratzea, geroagoko erabilerarako, ezen ohiko oreka-konstantea, disoluzioan, $K_c$ dela, honela definituta dagoena:

---

$[SO_2]=[SO_2]_0\, e^{-k[OH]t}$ eta kontuan hartuta 1 h = 3.600 s dela, honela berridatz daiteke:

$$\frac{\{\%SO_2\}_{\text{oxidatua}}}{\text{ordu}} = \frac{100 - \dfrac{[SO_2]}{[SO_2]_0}}{\text{ordu}} = 100\left(1 - e^{-k[OH]3600}\right)$$

$k$ konstantearen unitateak ohiko unitatetan adieraziz: $cm^3$ $molekula^{-1}$ $s^{-1}$.

$$K_c = \prod_i \left( \frac{c_i}{c^\dagger} \right)^{\nu_i}$$

non $c_i$, i osagaien oreka-kontzentrazioak diren, eta $\nu_i$, haien koefiziente estekiometrikoak. $K_c$ magnitude adimentsionala da, oreka-konstantearen beste edozein forma diren moduan.

Bada, azterkizun zen orekara mugatuz, $SO_2 \cdot H_2O$-ak, ur-disoluzioan, azido gisan jarduten du, eta ondoko orekak, kuantitatiboki adierazita eta 25 °C-an, ematen ditu:

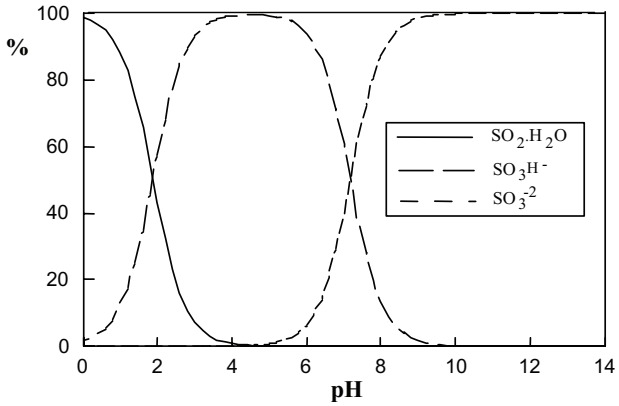
$$SO_2(g) + H_2O \rightleftarrows SO_2.H_2O \qquad H = 1{,}242\ M \cdot atm^{-1} \qquad (6.21)$$

$$SO_2.H_2O \underset{\longleftarrow}{\overset{K_c(1)}{\longrightarrow}} HSO_3^- + H^+ \qquad K_c(1)c^\dagger = 1{,}32 \times 10^{-2}\ M \qquad (6.22)$$

$$HSO_3^- \underset{\longleftarrow}{\overset{K_c(2)}{\longrightarrow}} SO_3^{-2} + H^+ \qquad K_c(2)c^\dagger = 6{,}42 \times 10^{-8}\ M \qquad (6.23)$$

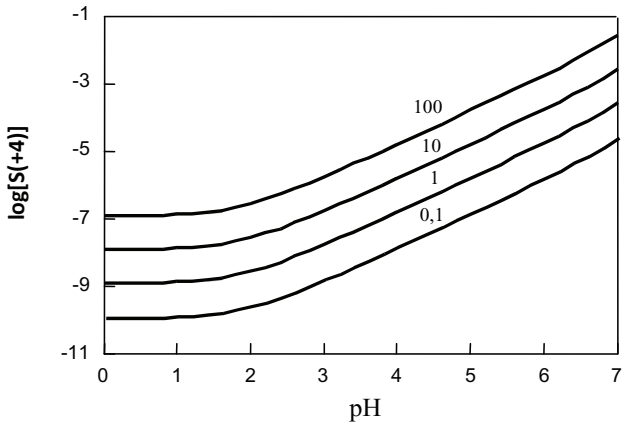
edo, beste era batera esanda, $SO_2$-a, disoluzio akuoso batean, hiru espezie desberdinen nahaste bat da: bat, neutroa ($SO_2$ hidratatua, $SO_2 \cdot H_2O$); hidrogenosulfito (bisulfito) ioia ($HSO_3^-$); eta sulfito ioia ($SO_3^{2-}$); espezie horien kontzentrazioak elkarrekin eta pH-arekin erlazionatuta daude. 6.3. irudian erakusten da hiru espezie horien aldakuntza pH-arekin; ikusten denez, pH oso azidoetan forma neutroa da nagusi; $HSO_3^-$ forma, pH arinki azidoetan; eta $SO_3^{2-}$ forma, pH basikoetan. $SO_2$-ak disoluzioan hartzen dituen forma horien artean desberdintzea nahi ez denean, hots, era global batean kontuan hartu nahi direnean, S(+4) sinboloa erabiliko da, hau da, sufrea +4 oxidazio-egoeran, eta, beraz, (6.24)-ko erlazioa kontuan hartu beharko da:

$$S(+4) = SO_2 \cdot H_2O + HSO_3^- + SO_3^{2-} \qquad (6.24)$$




**6.3. irudia. S(+4) espezieen kontzentrazio erlatiboen aldakuntza pH-arekin, ur-disoluzioan eta 25 °C-an.**

6.3. irudian ikusten denez, eta (6.21)-(6.23) oreketatik espero zitekeenez, zenbat eta tanta azidoagoa izan, orekak gero eta desplazatuago daude ezkerretara, eta txikiagoa izango da disolbatutako $SO_2$-a (forma guztietan), 6.4. irudian ilustratzen denez. Irudi horretan ematen da nola aldatzen diren disolbatutako S(+4)-aren kontzentrazioak tantaren pH-arekin, $SO_2$(g)-aren kontzentrazioak 0,1; 1; 10 eta 100 ppb-koak direnean. [S(+4)]-aren aldakuntza hori tantaren pH-arekiko garrantzitsua izan daiteke S(+4)-aren oxidazioan zein den oxidatzaile nagusia definitzerakoan, zeren eta oxidazio-erreakzio desberdinen abiadurek funtzionalitate desberdinak izan baititzakete (baten bat badute) pH-arekiko.




**6.4. irudia. S(+4) espezien kontzentrazio totalaren aldakuntza, pH-arekiko: espezie horiek $SO_2$(g)-arekin orekan daude irudian ematen diren kontzentrazio atmosferikoetan (ppb-tan).**

ii) Henry-ren konstante efektiboak

S(+4)-a oxidatzen duten espezie potentzialak zeintzuk izango diren aztertzeko unean, goragoko paragrafoan inplizituki adierazi diren faktoreen analisia egin behar da, hots, espezie desberdinen kontzentrazioak fase akuosoan eta haien oxidazio-erreakzioen zinetikak. Lehen urrats batean, ur-faseko kontzentrazioen ebaluazioa Henry-ren legearen arabera egin daiteke, $SO_2$-ak atmosferan duen kontzentrazioa ezaguna izanik. S(+4)-aren oxidazioaren zinetikaren gainean, uretan, gogoratu egin behar da oxidazio-erreakzioa urrats bat baino ez dela prozesu-segida batean, eta, segida horretan, $SO_2$-a fase gaseosoan hasten dela eta haren forma oxidatuan, fase likidoan, bukatzen dela; segida horren prozesuak §6.2an zerrendatu ziren, eta 6.1. irudian eskematikoki irudikatu ziren, eta orain birgogoratzen dira, $SO_2$(g)-arentzat zehaztuz.

1. $SO_2$(g)-aren garraioa tantaren gainazaleraino, difusioz eta $SO_2$-aren molekulen zorizko mugimenduz.
2. $SO_2$(g)-aren transferentzia, gas-likido interfazean zehar, fase likidoaren barnealderaino.
3. Disolbatutako espeziearen garraioa, fase likidoaren barnean, difusioz.
4. Disolbagarritasun-orekaren ezartzea, Henry-ren legearen arabera.
5. Erreakzioa, likidoaren barnealdean edo/eta interfazean.

Erreakzioaren denbora globala banakako prozesuen batura izango da, baina horren gainean zerbait esan baino lehen, komeni da kontuan hartzea ezen, orain tratatzen ari garen kasuan, goiko bost prozesuei beste seigarren bat gehitu egin behar zaiela, hau da: (6.21)-(6.23) prozesuetatik deribatutako prozesu globala; prozesu horiek, interfazean zehar gasaren transferentzia gertatu eta berehala gertatzen dira; erlatiboki bizkorrak dira, denbora totalak ms-en ordenakoak izanik. Prozesu horiek, erresistentzien-modeloan gehitu egin beharko ziren, (6.2)-ko bigarren ataleko hirugarren gaian batugai gehigarri moduan, nahiz eta prozesua nahiko bizkorra izan $\Gamma_{dis} + \Gamma_r$ baturaren aurrean arbuiagarria izateko. Testuinguru horretan, goiko 3. urratsean disolbatutako espeziea ez da bakarra, baizik eta hiru espezie dira, eta $SO_2$(g)-aren disolbagarritasuna handiagoa egiten da pH-a handiago egiten den heinean, 6.4. irudiak adierazten duen moduan, eta Henry-ren legeaz ez da egokiro adierazten, zeren eta lege horrek disolbagarritasuna adierazten baitu ionizaziorik ez dagoenean soilik. Disolbagarritasun totala bat etorriko da S(+4)-ak disoluzioan duen kontzentrazioarekin:

$$[\mathrm{S}(+4)] = [\mathrm{SO_2 \cdot H_2O}] + [\mathrm{HSO_3^-}] + [\mathrm{SO_3^{2-}}] \tag{6.25}$$

Adierazpen horretan, (6.23)-k ematen duen $[SO_3^{2-}]$-aren adierazpena ordezkatuz; eta (6.22)-tik deduzitzen den adierazpenetik $[HSO_3^-]$-aren adierazpena ordezkatuz; eta (6.21)-ek definitzen duen $[SO_2 \cdot H_2O]$-aren adierazpen berria ordezkatuz, zera lortzen da:

$$\left[\mathrm{S}(+4)\right] = H\left\{1 + \frac{K_c(1)}{[\mathrm{H^+}]} + \frac{K_c(1)K_c(2)}{[\mathrm{H^+}]^2}\right\} p_{\mathrm{SO_2}} \tag{6.26}$$

eta adierazpen horrek ematen du $SO_2$-aren disolbagarritasun totala pH-aren funtzioz eta haren gas-faseko kontzentrazioaren funtzioz. (6.26)-ren eta Henry-ren legearen arteko erkaketak —(6.21)-k ematen duena— kontzeptu berri baten sarrera ahalbidetzen du, hau da, Henry-ren konstante efektiboa, $H^*$, honela adierazten dena:

$$H^* = H\left\{1 + \frac{K_c(1)}{[\mathrm{H^+}]} + \frac{K_c(1)K_c(2)}{[\mathrm{H^+}]^2}\right\} \tag{6.27}$$

bi ionizazio-prozesu pairatzen dituen $SO_2$ gasaren disolbagarritasuna definitzeko erabilgarria (edo/eta $CO_2$-arena, antzeko portaera duena, gero 10. kapituluan aztertuko den moduan). Kontzeptuaren baliagarritasuna unibertsala da, haren dependentzia pH-arekin eta *H*-rekin aldatuz doalarik gertatzen diren ionizazio-prozesuen arabera. Esaterako, disolbatzen den gasak ionizazio-prozesu bakar bat pairatzen duenean, hala nola $HNO_3$-aren kasuan, zeinaren disolbagarritasuna uretan 5. kapituluko oinohar batean aztertu baitzen, disolbatutako azidoaren [$HNO_3$] totala, pH-aren funtzioz, honela etorriko da:

$$\left[\mathrm{HNO_3}\right] = H\left\{1 + \frac{K_c}{[\mathrm{H^+}]}\right\} p_{\mathrm{HNO_3}}$$

eta, kasu honetan, Henry-ren konstante efektiboa honetan laburbiltzen da:

$$H^* = H\left\{1 + \frac{K_c}{[\mathrm{H^+}]}\right\} \tag{6.28}$$

non $K_c$, azido $HNO_3$-aren ionizazio-konstantea baita.

Esperimentalki behatzen da ezen atmosferako tantetako [$SO_2$]-a are handiagoa dela (6.26)-an aurresandakoa baino. Badirudi arrazoia ondoko hau dela: aduktuak formatzen dira atmosferako ur-tantetan presente dauden aldehido batzuekin. Horrela, formaldehidoa (HCHO), ur-disoluzioan, haren aduktu hidratatuaren formaren pean agertzen da: 1,1-didhidroximetano ($CH_2(OH)_2$). Forma bitzuok erreakzionatzen dute sulfitoarekin eta bisulfitoarekin (hidrogenosulfitoarekin); erreakzio hori, aldehido hidratatuaren eta hidratatu gabearen karbono atomoaren gainean sulfitoaren edo bisulfitoaren adizio nukleofilikoz gertatzen da, aduktu egonkor xamarrak formatuz (Lagrange *et al.,* 1997):

$$\mathrm{H{-}CHO + HSO_3^- \rightarrow H_2C(OH)SO_3^-\ ;\ \ CH_2(OH)_2 + SO_3^{2-} \rightarrow CH_2(O^-)SO_3^- + H_2O} \tag{6.29}$$

eta aduktu horiek oxidatzaileekin lehia dezakete S(+4) espezieekin erreakzionatzeko.

$SO_2$-aren oxidazio-abiadurara itzuliz, erreakzioaren denbora globala, prozesu indibidualen denboren batura izango da; prozesuok 6.2. taulan definituak izan dira, eta bertan ikusten da tantaren tamainaren funtzioa direla; propietate horrek, nolabait esatearren, ez die soilik prozesu fisikoei eragiten, erreakzio kimikoaren prozesu berberari ere eragiten dio, zeren eta atmosferan presente dauden tantetan gertatzen den $SO_2$-aren oxidazio-abiadura, noski, bolumen jakin batean dagoen haien kopuruaren menpe izango da, eta abiaduraren adierazpen kuantitatiboa hau izango da:

$$\frac{d[\mathrm{S}(+4)]}{dt} = \frac{d[\mathrm{S}(+6)]}{dt} = k[\mathrm{Ox}][\mathrm{S}(+4)]V \tag{6.30}$$

non $k$, abiadura-konstantea baita; [Ox] eta [S(+4)], oxidatzailearen eta S(+4)-aren kontzentrazioak, aire-bolumenaren unitatean (1 $m^3$) dagoen fase akuosaren $V$ bolumenean. Atmosferan, fase akuosoa aerosoletan, hodeietan, behe-lainoetan eta eurian agertzen da. Fase akuoso hauetan desberdintasunak agertzen dira partikula-tamainan, atmosferako egonaldi-denboran eta ur-edukian. Bere unean aztertu zen moduan, modu fineko ( $\leq$ 1 μm) aerosol primarioak edo sekundarioak denbora-tarte luzeetan esekiduran manten daitezke (ikus 5.11 irudia), eta horietako askok ura daukate (% 50en inguruan), haien kontzentrazioa, airean, $10^{-4}$-$10^{-5}$ $g \cdot m^{-3}$ (ikus 2.4. taula); eta $V$-ren balioa ordena berekoa izango da. Hodeien ur-edukia $V \approx 1$ $g \cdot m^{-3}$ da, eta haietan partikulen tamaina 5 -50 μm-ko ordenakoa. Erreakzio-abiadura, hodeietan, beraz, potentzialki handiagoa izango da aerosol-partikuletan baino, zeren eta hodeietako partikulen ur-edukia askoz handiagoa baita, nahiz eta egonaldi-denborak, atmosferan, laburragoak izan. Euri-tanten gainean, handiagoak dira haien $V$ eta tamaina (0,2-3 mm), baina atmosferan denbora laburrean mantentzen direnez, ez du denborarik ematen konbertsio hautemangarria duten erreakzioak gertatzeko. Are gehiago, tamaina horiekin, 6.2. taulako prozesu fisikoen denborak altuak dira.

Laburpen moduan, 6.1. taulako α-ren balioak kontuan izanik, 6.2. taulako denbora karakteristikoen adierazpenak kontuan izanik, eta difusio-koefizienteak, fase gaseosoan ($D_X^g \approx 10^{-5}$ $m^2 \cdot s^{-1}$), eta fase likidoan ($D_X^l \approx 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$ ordenakoak), kontuan izanik, posible da ebaluatzea prozesu fisikoen denbora karakteristikoak, eta horiek, eskuarki, aerosol-, hodei- eta laino-faseetan ez dira mugatzaileak, 6.2. taulan erakutsi zen modua, eta, beraz, denbora globala, batez ere erreakzio kimikoko prozesuaren denbora karakteristikoak markatuta dator, hitz batean, koefiziente zinetikoek eta erreaktiboen kontzentrazioek markatuta, (6.30)-ean adierazten den moduan.

## *6.6. OXIDAZIO-ERREAKZIOAK FASE AKUOSOAN ETA GAINAZALEN GAINEAN*

$SO_2$-aren oxidatzaileak, fase likidoan, hainbat izan daitezke, eta gas-fasean ohikoak direnez gain ($O_2$, OH, $HO_2$, $NO_3$, $O_3$, eta abar), ioi metalikoak daude, aerosoletan beti presente daudenak, katalizatzaile moduan aritzen direnak, edo/eta beste ioi batzuen formazioan aritzen direnak, disoluzioan baino existitzen ez direnak, eta hauek, $SO_2$-aren oxidazioan, promotore gisan aritu daitezke. Gainera, sistema erreaktibo konplexu hau are gehiago korapilatzen da tantetan substantzia organikoen presentziagatik, azido sulfurikoaren formazioan promotore edo inhibitzaile moduan parte har dezaketenak.

i) *$O_2$-aren bidezko oxidazioa*

Zabalkiro aztertu egin den arren, lortutako emaitzak oso diferenteak izan dira, ez bakarrik ikertzaile desberdinen artean, baizik eta baita ere pH-arekiko erreakzio-abiaduraren aldaketaren noranzkoaren gainean. Pentsa daiteke tanta atmosferiko bat sistema konplexua dela, non, kontsideratzen ari garen erreaktiboez gain —$O_2$-a

eta S(+4)-a forma desberdinetan—, espezie kopuru oso handia baitago edo egon baitaiteke, ionikoak zein ez-ionikoak, bai ez-organikoak zein organikoak, eta oso zaila da $O_2$-aren kontribuzio esklusiboa isolatzea. Seguruenik, konplexitate horren kausaz lortu izan dira hain emaitza desberdinak. Gaur egun badakigu, esaterako, katalizatu gabeko erreakzioaren abiadura erlatiboki motela dela:

$$\frac{d[SO_4^{-2}]}{dt} = k_{6.31}[SO_3^{2-}][H^+]^{1/2} \qquad (6.31)$$

badakigu, halaber, hainbat ioi metalikok oxidazioa katalizatu egiten dutela: haien artean hauek daude: $Fe^{3+}$-a, $Mn^{2+}$-a eta $Cu^{2+}$-a, erreakzio-mekanismoak guztiz argitu gabekoak dituztenak, eta erreakzio-abiadura handikiro azeleratzen dutenak. Adibide gisan, eta $Mn^{2+}$-a katalizatzaile moduan aritzen den kasurako, badirudi erreakzioaren abiadura-konstantea zero ordenakoa dela S(+4)-arekiko, baldin [S(+4)] > 100 μM bada:

$$-\frac{d[S(+4)]}{dt} = k_{6.32}[Mn^{2+}]^2 \qquad (6.32)$$

eta 1 ordenakoa [S(+4)] < 1 μM denean:

$$-\frac{d[S(+4)}{dt} = k_{6.33}\,[Mn^{2+}]\,[S(+4)] \qquad (6.33)$$

eta abiadura-konstanteak indar ionikoaren funtzio dira, 6.7. taulan erakusten den moduan.

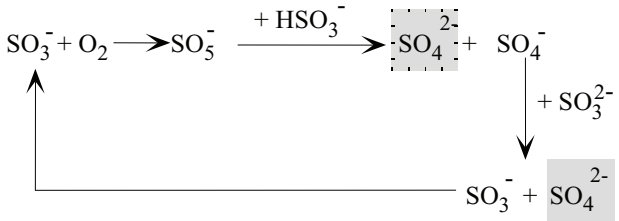
Are korapilatsuagoa da Fe-ak katalizatutako zinetika, prozesu-serie batean Fe(II) eta Fe(III) espezieek parte hartzen baitute. Efektu katalitikoa $FeOH^{2+}$ espeziearen bidez gertatzen da:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow FeOH^{2+} + H^+$$

eta espezie horrek S(+4)-arekin $SO_3^-$ bitarteko bat osatzen du:

$$FeOH^{2+} + HSO_3^- \rightarrow Fe^{2+} + SO_3^- + H_2O \qquad (6.34)$$

eta horrek, gero, oxigenoarekin erreakzionatzen du, eta, hainbat urratsen ondoren, kate-prozesu batean (Warneck, 1999), sulfatoraino heltzen da:




(6.35)

**6.7. taula. $SO_2$-aren oxidazioaren zenbait prozesuren koefiziente zinetiko, fase likidoan eta 298 K-ean**

| Prozesua edo ekuazio zinetikoa | $k$ | |
|---|---|---|
| (6.31) | $k_{6.31}=0{,}32$ | a |
| (6.32) | $k_{6.32} = 680\times10^{-4{,}07\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})}$ | b |
| (6.33) | $k_{6.33} = 1000\times10^{-4{,}07\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})}$ | b |
| (6.36) | $k_{6.36} = 6\dfrac{10^{-2\sqrt{I}(1+\sqrt{I})}}{1+150[\mathrm{S(+6)}]^{2/3}}$ | b |
| (6.37) | $k_{6.37}=1\times10^{9}$ | c |
| (6.38) | pH = 5-6 , $k_{6.38}=1\times10^{-3}$ ; pH = 7, $k_{6.38}=1\times10^{-4}$ | c |
| (6.39) | $k_{6.39.a}=2{,}4\times10^{4}$ ; $k_{6.39.b}=3{,}7\times10^{5}$ ; $k_{6.39.c}=1{,}5\times10^{9}$ | d |
| (6.40) eta (6.47) | $k_{6.40}=7{,}5\times10^{7}$ ; $K$=13 | d |
| | $k_{6.47}=4\times10^{7}[\mathrm{H^+}]$ | e |
| (6.49) eta (6.50) | $k_{6.49}=2{,}7\times10^{9}$ ; $k_{6.50}=4{,}6\times10^{9}$ | f |
| (6.51) eta (6.52) | $k_{6.51}=1{,}3\times10^{9}$ ; $k_{6.52}=3{,}0\times10^{8}$ | f |
| (6.53) | $k_{6.53}=4{,}0\times10^{4}+2{,}0\times10^{7}[\mathrm{H^+}]$ | e |
| (6.54) | $k_{6.54}=3{,}1\times10^{5}$ | e |

[a] (Radojevic, 1984) ; [b] (Martin y Hill, 1987) ; [c] (Martin, 1991) ; [d] (Hoffmann eta Calvert,1985) ; [e] (Warneck *et al.,* 1996) ; [f] (Exner *et al.,* 1992) eta (Exner *et al.,* 1994).

Erraztasunagatik, sufre-espezie desberdinen arteko beste prozesu batzuk omititu egin dira. Abiadura-ekuazioa konplexua da, zeren eta pH-aren funtzioa baita, indar ionikoarena eta S(+4) eta S(+6) espezien kontzentrazioena, eta, era aproximatu baten bidez, honela adieraz daiteke:

$$\text{Baldin}\quad 0 < \mathrm{pH} < 3{,}6: \qquad -\frac{d[\mathrm{S(+4)}]}{dt} = k_{6.36}\frac{[\mathrm{Fe^{3+}}][\mathrm{S(+4)}]}{[\mathrm{H^+}]} \qquad (6.36)$$

eta ekuazioa aldatu egiten da pH-a handiagoa denean:

$$\text{Baldin pH} \approx 4: \qquad -\frac{d[\mathrm{S(+4)}]}{dt} = k_{6.37}[\mathrm{S(+4)}][\mathrm{Fe^{3+}}]^2 \qquad (6.37)$$

eta $Fe^{3+}$-arekiko independete bilakatzen da pH-ak handiagoak direnean:

$$\text{Baldin pH} \approx 5 - 7: \qquad -\frac{d[\text{S(+4)}]}{\text{dt}} = k_{6.38}[\text{S(+4)}] \qquad (6.38)$$

non konstantearen balioak desberdinak diren, pH-aren tartea 5-6 denean eta pH ≈ 7ren ordenakoa denean. pH-aren balio altuagoetan, $Fe^{3+}$-a presente egongo da nagusiki oxido koloidalen moduan, oxihidroxidoen moduan eta espezie polimerikoen moduan, eta ez du efektu katalitikorik eragingo, (6.38) ekuazioaren emaitzak konfirmatuz, eta agerian geratu den moduan 7,1 eta 8,5 tarteko pH-a duten euri-urekin eta $[Fe^{3+}] = 6 \times 10^{-3}$ M-rekin egindako esperimentuetan (Manoj *et al.,* 2000).

Burdinak eta manganesoak tantetan duten koexistentziak oxidazio-abiaduran efektu sinergikoa eragiten du, abiadura-ekuazioan era honetako terminoak ageruz: $[Fe^{3+}]^a[Mn^{2+}]^b$, eta horiek suposatzen dute 1,5 eta 14 bider arteko gehikuntza abiaduran (Ibusuki eta Takeuchi, 1987). Baldintza naturaletan, hodeietako edo aerosoletako tantetan dauden ioi metalikoen kontzentrazioa, eta haien espeziazioa, aerosolaren partikulen jatorri eta tamainaren araberakoak dira, oxidazio-abiaduraren gainean era desberdinetan eraginez, eta, ondorioz, haien efektuak are gehiago korapilatzen dira zinetika argitzeko unean (Rao eta Collett, 1998). Lerro honetan jarraituz, aerosol naturalen osagai disolbagarrien presentzian laborategian egindako esperimentuek erakutsi dute abiaduraren balioak txikiagoak direla $Fe^{3+}$-aren kontzentraziotik espero zitezkeenak baino, eta hori leporatzen zaio uretan disolbagarriak diren konposatu organikoen presentziari, hala nola oxalatoak, zeintzuek $Fe^{3+}$-ak katalizatutako oxidazio-erreakzioa inhibitzen baitute, oxalatoaren eta ioi metalikoaren arteko konplexu sendoen formazioaren kausaz (Grgic *et al.,* 1997).

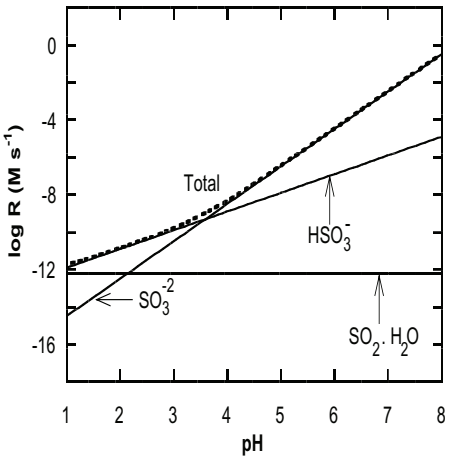
ii) *Ozonoa*

Nahiz eta $O_3$-ak gas-fasean $SO_2$-arekin oso motel erreakzionatu, bere garaian adierazi zen moduan, erreakzioa bizkorra da fase likidoan. Badirudi ezen disoluzioan dauden hiru S(+4) espezieek erreakzionatu egiten dutela ozonoarekin, eta abiadura globala, hiru espezie horien kontribuzioen batura moduan adieraz daitekeela:

$$-\frac{d[\text{S(+4)}]}{dt} = \left\{k_{6.39.a}[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + k_{6.39.b}[\text{HSO}_3^-] + k_{6.39.c}[\text{SO}_3^{2-}]\right\}[\text{O}_3] \qquad (6.39)$$

Badirudi erreakzioa ozonoari egindako eraso nukleofiliko baten bidez gertatzen dela, eta horrek azaltzen du zergatik hiru prozesu horien abiadurak ordena honetan aldatzen direla: $k_{6.39,c} > k_{6.39,b} > k_{6.39,a}$, eta hori da 6.7 taulan ikusten dena. Amaierako abiadura pH-aren funtzio hazkorra izango da, konplexu xamarra, eta hori bat etorriko da 6.3. irudian erakutsi diren hiru S(+4) espezieen kontzentrazio erlatiboek pH-arekin duten funtzionalitatearekin. $p_{SO2}$-ren balio batentzat hiru espezieek disoluzioan

dituzten kontzentrazioak, (6.26) ekuazioaren bigarren ataleko batugai bakoitzak ematen ditu. Balio horiekin, 6.7. taulan emandako (6.39)-ko abiadura-konstanteekin eta 6.1. taulan emandako $SO_2$-aren eta $O_3$-aren Henry-ren konstanteekin, kalkulatu izan da $SO_2$-aren oxidazioaren hasierako abiadura ur-disoluzioan, aire urbano batentzat, non $SO_2$-aren kontzentrazioa 20 ppb-koa izan den, eta $O_3$-arena, 80 ppb-koa. Emaitzak era grafiko batean ematen dira 6.5. irudian, non adierazi baita abiadura globalari espezie bakoitzak egiten dion kontribuzioa. pH-ak < 3,5 direnean, forma monoprotonatuak eramaten du erreakzioaren zama; pH-ak handiagoak direnean, sulfitoak darama zama hori, eta arbuiagarria da, pH-aren tarte osoan, ionizatu gabeko formaren kontribuzioa.




**6.5. irudia. $O_3$-ak eragindako $SO_2$-aren oxidazioaren abiaduraren, $R = -\frac{d[\mathrm{S}(+4)]}{dt}$ , aldakuntza, pH-arekiko (erreakzio-baldintzak, testuan).**

pH-arekin daukan dependentzia handiaz gain, badirudi abiadurak funtzionalitate linealari jarraitzen diola indar ionikoarekiko, azken hori elektrolitoaren funtzio karakteristikoa dena, eta horrek zera dakar: itsasoko aerosoletan, erreakzioak abiadura handiagoz gertatzen dira, eduki ioniko txikiagoa duten beste partikula akuosoekin erkatuta; horri gehitu behar zaio itsasoko aerosoletan pH-a 8tik hurbil dagoela, hots, $O_3$-ak eragindako oxidazioaren abiadura handiena denean, eta horregatik prozesu hau garrantzitsua izan daiteke aerosol mota hauetan.

Atal hau bukatzeko, adierazi ezen, zentral termikoetako ikatzaren errekuntzaz sortzen diren hondar-gasen desulfurazio-metodoetatik bat, ozonolisi hezea dela, eta erakutsi izan da ioi metalikoek $SO_2$-aren oxidazio-prozesua katalizatzen dutela, eta, daukan efizientziaz, $Mn^{2+}$-a nabarmentzen da, ondoko mekanismo sinplifikatuaren arabera:

$$2\ Mn^{2+} \rightleftarrows Mn_2^{4+}$$

$$Mn_2^{4+} + SO_3^{2-} \rightleftarrows [Mn_2(SO_3)]^{2+}$$

$$[Mn_2(SO_3)]^{2+} + O_3 \rightleftarrows [Mn_2(SO_3)O_3]^{2+}$$

$$[Mn_2(SO_3)O_3]^{2+} \rightarrow 2\ Mn^{2+} + SO_4^{2-} + O_2$$

eta prozesua azeleratu egiten da sulfurikoa formatzen den heinean eta [$SO_3^{2-}$]-a handituz doan heinean (Nie *et al.,* 2012).

iii) *Ur oxigenatua eta hidroperoxido organikoak*

$H_2O_2$-ak S(+4)-a disoluzioan bizkor oxidatzen du. Are gehiago, 5.1. taulan ikusten den moduan, $H_2O_2$-a oso disolbagarria da uretan, eta, nahiz eta haren kontzentrazioa gas-fasean ppb-en inguruan egon, haren uretako oreka-kontzentrazioa oso altua da. Zehazki, gas-faseko 1 ppb-eko kontzentrazioak, ondoko kontzentrazioa emango du fase likidoan:

$$[H_2O_2] = H \cdot p_{H2O2} = 0{,}69 \times 10^5 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \times 10^{-9} \text{ atm} = 6{,}9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

eta kontzentrazio hori, inguruko baldintzetan eta fase likidoan, espero daitekeen [$O_3$]-a baino askoz handiagoa da; espero daitekeen $O_3$-aren kontzentrazioa, goiko kasuko baldintzetan (80 ppb), hau litzateke:

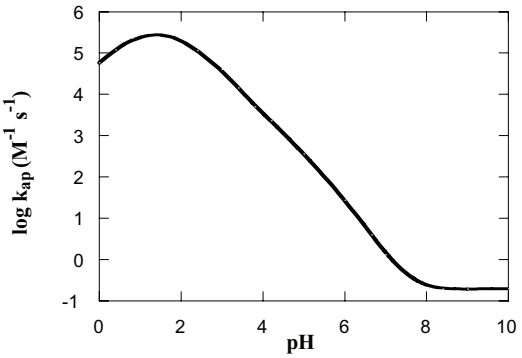
$$[O_3] = H \cdot p_{O3} = 1{,}3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \times 80 \times 10^{-9} \text{ atm} = 1{,}0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Fase akuosoko $H_2O_2$-aren kontzentrazio handi horrek kandidatu egokien egiten du S(+4)-a, fase likidoan, oxidatzeko.

Erreakzio hori oso ondo aztertua izan da, eta hainbat laborategitan lortutako emaitzak, ondoko abiadura-ekuazioaren bidez erreproduzitu egin daitezke:

$$-\frac{d[\text{S}(+4)]}{dt} = \frac{k_{6.40}[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2][\text{HSO}_3^-]}{1 + K[\text{H}^+]} \qquad (6.40)$$

pH-ak, 2 baino handiagoak direnean, izendatzailearen $1 + K[H^+] \approx 1$ da, eta (6.21)-(6.22) orekak gogoratuz, (6.40)-an ondoko ordezkapena egin daiteke: [$H^+$] [$HSO_3^-$] = $H\,K_c(l) \cdot p_{SO2}$, eta horrek adierazten du erreakzioaren abiadura, praktikan, pH-arekiko independentea dela, eta hori ados dago hainbat emaitza esperimentalen doitze-kurbarekin, 6.6. irudian ematen dena, non $k_{ap}$, bigarren ordenako balioa, honela definituta baitator: $k_{ap} \equiv \frac{d[\text{S}(+6)]}{dt}\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{S}(+4)]}$. Hots, pH-en tartea 3 eta 7 artekoa denean, eta horiek dira hodeien tantetan dauden balioak, abiadura-konstantea pH-arekiko independentea da. Hau da adibide bat nola zinetikak eta disolbagarritasunak kontrako noranzkoetan diharduten pH-arekiko, eta, ondorioz, erreakzioaren emaitza globala, praktikan, pH-arekiko independentea da.




**6.6. irudia. Hainbat emaitza esperimentalen doitze-kurba (Seinfeld eta Pandis, 1998), non S(+4)-ak $H_2O_2$-arekin pairatzen duen oxidazio-erreakzioaren bigarren ordenako konstantearen aldakuntza, pH-arekiko, ematen baita.**

Disoluzioko S(+4)-aren oxidatzaile eraginkorrena $H_2O_2$-a izatearen alde beste abantaila gehigarriek jarduten dute; horrela, atmosferako $H_2O_2$-aren disolbagarritasun altuaz gain, $H_2O_2$-a *in situ* sortzen da, tanten barruan, erreakzio fotokimikoen zein ez-fotokimikoen bidez. Horrenbestez, substantzia organikoen presentzian, $H_2O_2$-a fotokimikoki formatzen da, superoxido ioiaren, $O_2^-$, formazioaren bidez, eta haren ondoko erreakzioen bidez:

$$O_2^- + H_3O^+ \rightarrow H_2O + HO_2 \quad (6.41)$$

$$2\,HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (6.42)$$

$$O_2^- + O_3\,(+H^+) \rightarrow OH + OH^- + 2\,O_2 \quad (6.43)$$

$$OH + OH \rightarrow H_2O_2 \quad (6.44)$$

eta beste erreakzio batzuk OH-aren, $OH^-$-aren eta $O_2^-$-aren artean. Fase akuosoko $H_2O_2$-aren iturri ez-fotokimikoaren adibide moduan, zenbait ioi metalikoren oxidoerredukzioak daude, eta prozesuak konplexuak dira:

$$HO_2 + Fe^{2+}\,(H_2O) \rightarrow FeOH^{2+} + H_2O_2 \quad (6.45)$$

$$HO_2 + Cu^+\,(+H^+) \rightarrow Cu^{2+} + H_2O_2 \quad (6.46)$$

Azido sulfurikoaren formazioa, badirudi ondoko erreakzioaren bidez gertatzen dela

$$H_2O_2 + HSO_3^- \xrightarrow{k_{6.47}} HSO_4^- + H_2O \quad (6.47)$$

eta, ostean, azido peroxomonosulfurosoaren eta $H^+$-aren arteko erreakzio bizkorraren bidez:

$$HSO_4^- + H^+ \rightarrow H_2SO_4$$

Hidroperoxido organikoen kasuan, proposatu egin da S(+4)-aren oxidatzaile potentzialak direla, (6.47)-ren antzeko erreakzioen bidez:

$$ROOH + HSO_3^- \rightarrow HSO_4^- + ROH \qquad (6.48)$$

baina, nahiz eta erreakzio horien abiadurak hidrogeno peroxidoarekin gertatzen diren erreakzioen abiaduren bezain altuak izan daitezkeen arren (estaterako, (6.48) prozesuaren abiadura-konstantearen balioa, metil hidroperoxidoaren kasurako, $1{,}7 \times 10^7$ $[H^+]$ izan daiteke, eta hori konparagarria da (6.47) prozesuaren kasuan, $H_2O_2$-arentzat lortzen den balioarekin, $4{,}0 \times 10^7$ $[H^+]$), hidroperoxidoek tantetan duten kontzentrazio txikiaren kausaz, haien kontribuzio globala S(+4)-aren oxidazioan ezin da izan esanguratsua, $H_2O_2$-arenarekin alderatuta behintzat ($CH_3OOH$-aren kasuan, % 0,1; eta $H_2O_2$-aren kasuan, % 80 (Warneck, 1999)).

iv) *Erradikal aske oxidatzaileak*

OH, $HO_2$ eta $NO_3$ erradikalak fase akuosoan presente egon daitezke fase gaseosotik abiatutako haien disolbagarritasunaren kausaz, eta, halaber, ur-fasean bertan sor daitezke hainbat prozesuren bidez. Zehazki, OH erradikalen ekoizpenerako gehien kontribuitzen duen prozesua, erlatiboki, (6.43) erreakzioa da burdinaren absentzian, eta haren presentzian, ondoko erreakzioaren bidez: $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow FeOH^{2+} + OH$. Zenbait mekanismo proposatu dira erradikal horien eta disolbatutako S(+4)-aren arteko erreakzioarentzat, eta horietako batzuk jadanik aipatu dira $H_2O_2$-aren formazio-erreakzioetan eta S(+6)-aren ioi metalikoen bidezko formazioan. Zehazki, ondoko erreakzioak gertatzen direla uste da:

$$HSO_3^- + HO_2 \rightarrow HSO_4^- + OH$$

$$OH + HSO_3^- \xrightarrow{k_{6.49}} H_2O + SO_3^- \qquad (6.49)$$

$$OH + SO_3^{2-} \xrightarrow{k_{6.50}} OH^- + SO_3^- \qquad (6.50)$$

$$NO_3 + HSO_3^- \xrightarrow{k_{6.51}} NO_3^- + H^+ + SO_3^- \qquad (6.51)$$

$$NO_3 + SO_3^{2-} \xrightarrow{k_{6.52}} NO_3^- + SO_3^- \qquad (6.52)$$

eta, ikusten denez, $SO_3^-$ tarteko espezieen formazioarekin, eta hauek, kate-prozesuen bidez, sulfurikoaren formazioa ematen dute, (6.35)-ean, partzialki, erakutsi zirenak. 6.6. taulan ematen dira OH-ak hasitako prozesuen abiadura-konstanteak.

v) *Nitrogenoaren konposatuak*

Nitrogenoaren konposatuek, NO; $NO_2$; HONO; NOONO; $HNO_3$ eta $HOONO_2$-ak, disoluzioan dagoen S(+4)-aren oxidazio-prozesu konplexuetan parte hartzen dute. Hala ere, badirudi, soilik direla funtsezkoak HOONO-arekin

eta $HOONO_2$-arekin —batez ere, azken hori— gertatzen direnak. HOONO-a, fase akuosoan, formatzen da NO-aren oxidazioz:

$$O_2^- + NO\ (+ H^+) \rightarrow HOONO$$

eta $HOONO_2$-a, bere aldetik:

$$HO_2 + NO_2 \rightarrow HOONO_2$$

fase gaseosoan zein fase akuosoan forma daiteke (gaseosoan, batez ere). S(+6)-aren formazioa, HOONO-tik abiatuta, pH-aren menpekoa da:

$$HSO_3^- + HOONO \xrightarrow{k_{6.53}} HSO_4^- + HNO_2 \qquad (6.53)$$

hau da, $H_2O_2$-arekin gertatzen den moduan. Baina $HOONO_2$-ak eragindako oxidazioa pH-arekiko independentea da:

$$HSO_3^- + HOONO_2 \xrightarrow{k_{6.54}} HSO_4^- + NO_3^- + H^+ \qquad (6.54)$$

Bukatzeko, nahiz eta $NO_2$-a erlatiboki disolbagaitza izan, badirudi ezen, sulfitoarekin duen erreakzioak erradikalen kate-mekanismo bat duela, $SO_3^-$ eta $SO_5^-$ tarteko espezieen formazioarekin (Littlejohn *et al.,* 1993); eta erreakzio hori nahiko bizkorra zatekeen $SO_2$-aren oxidazioan kontribuzio behagarria emateko, ingurumen kontaminatuetan behintzat. Oraintsu egindako ikerketek, $Fe^{3+}$-aren presentzian —zeinak, atal honen hasieran ikusi dugunez, erradikalen bidezko mekanismoa hasten baitu—, erakusten dute bi espezie horiek hasitako prozesuetan ez dagoela interferentziarik, eta abiadura globala, espezie bakoitzak, banaka, duen abiaduren batura da (Tursic *et al.,* 2001). Egile hauek berauek erakusten dute, halaber, ezen aerosol naturalen ingurumen akuosoari egindako $NO_2$-aren adizioak $SO_2$-aren oxidazio-prozesua azeleratu egiten duela, seguru asko disoluzioan presente dauden formaldehidoaren eta oxalatoaren efektu inhibitzaileak murrizten dituelako, eta gorago iruzkindu direnak (Tursic eta Grgic, 2001).

*vi) Erreakzioak gainazalen gainean*

Solidoen gaineko $SO_2$-aren adsortzioa, eta haren ondoko oxidazioa, $H_2SO_4$-aren formaziorako hirugarren bide ireki bat da. Gainazal solidoak esekiduran egon daitezke fase gaseosoan edo tanta likidoen barnealdean, eta, noski, lurrazalean eta egituretan (hala nola eraikinen teilatuetan). Horrela, jakina da $SO_2$-a airean oxidatzen dela aerosol karbonazeoen gainean (grafito- eta kedar-partikulak), eta gainazal horietan sulfatoen formazioa faboratzen da, ur-lurrunaren presentzian. Gaur egun eztabaida-gaia da ea gainazaleko oxidazioa faboratua ote den aire ez-kontaminatuan dauden oxidatzaileen presentzian, hala nola $O_3$-a edo $NO_2$-a. Laborategiko ikerketak zentratu dira mota eta material desberdineko gainzaletan: ikatza, errautsak, hautsa, oxido metalikoak, eta abar. Lortutako abiadurak aldatu egiten dira gainazal-motarekin, kontaminatzaileen

presentzian edo absentzian —hala nola $NO_2$-a—, eta batez ere eskuarki areagotu egiten dira sistemaren hezetasun-mailarekin. Erreakzioen aniztasunaren kausaz (eta sarri askotan presente dauden erreaktibo ez-desiratuen kausaz), zaila da kuantitatiboki ebaluatzea erreakzio heterogeneoen mota hauen garrantzia, bada, aipatutako baldintzez gain, gehitu egin behar da gainazaleko gune aktiboen saturazio probablea erreakzioa aurrera doan heinean. Testuinguru horretan, sakon samar aztertu izan dira izotz gaineko oxidazio-erreakzioak, bai S(IV) espezieekin eta bai N(III)-arekin, autokatalitikoak diruditenak, eta haien abiadurak nahiko altuak dira zeren eta oxidazio-prozesu horiek nagusiak izan daitezke kongelazio/fusio zikloak gertatzen diren sistema naturaletan, hala nola glaziarrak, izotz-hodeiak eta poloetako izotzen fusioak (Betterton eta Anderson, 2001). Puntu honetan sakonduz, izotz gaineko ondoko erreakzio heterogeneoa: $SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$, kontsiderazio zinetikoetan edo mekanismoetan sartu gabe, hain bizkorra da ezen iradoki baita $SO_2$-aren bizitza-denbora izotz-lainoen barruan erreakzio heterogeneo horrek kontrolatzen duela, eta ez OH erradikalekin gas-fasean duen erreakzioak (Clegg eta Abbatt, 2001). $O_3$-ak, hauts mineralaren gainean eragindako $SO_2$-aren oxidazioak, $SO_2$-arekiko bat ordenako zinetika jarraitzen du eta $O_3$-arekiko zero ordenakoa, eta *g*-ren balioak $10^{-3}$-aren ordenakoak; mekanismo bat iradoki da non lehen urratsa $SO_2$-aren fisisortzioa baita gune aktiboen gainean:

$$\{MeOOH\} + SO_2 \rightleftarrows \{MeOOH{\cdot}SO_2\}$$

non Me delakoak, metalaren atomo bat (hala nola Al) irudikatzen baitu; eta giltzak, {}, gainazaleko espezieak. Bigarren urrats batan, $O_3$-ak fisisorbatutako $SO_2$-a , S(+6)-raino oxidatu egiten du, seguru asko bisulfatoaren formazioan zehar:

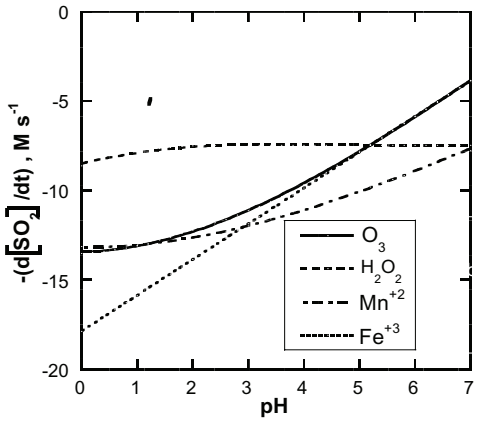
$$\{MeOOH{\cdot}SO_2\} + O_3 \rightarrow \{MeOOH...HSO_4\} + O_2$$

Ur-lurrunaren presentziak gune aktiboak birsortu egiten ditu, eta azido-etekina handiagotu egiten da hezetasun-mailarekin (Ullerstab *et al.,* 2002). Halaber, $CaCO_3$-zko gainazalen gainean gertatzen den prozesu heterogeneoaren zinetika bat ordenakoa da $SO_2$-arekiko eta zerokoa $O_3$-arekiko; eta etapa mugatzailea da $SO_2$-aren adsortzioa karbonatozko gainazalaren gainean (Li *et al.,* 2006); bestalde, NaCl-zko gainazalen gainean, prozesu kontrolatzailea $O_3$-aren adsortzioa da (Li *et al.,* 2007).

*vii)Hainbat prozesuren kontribuzioak sulfuriko-aerosolen formazioan*

Bukatzeko, iruzkin batzuk $SO_2$-aren oxidazioari egindako kontribuzioen gainean, eta fase gaseosoan eta likidoan, eta gainazalen gainean gertatzen direnak. Arazo hau ez dago guztiz ebatzita. Diferentziaz, erreakzio garrantzitsuena, fase gaseosoan, hidroxilo erradikalarekin gertatzen den erreakzioa da, zeina, praktikan, gerta baitaiteke % $1 \cdot ordu^{-1}$ eta % $10 \cdot ordu^{-1}$ arteko abiadurekin, atmosferako baldintzak optimoak direnean, dagokion atalean aipatu zen moduan. Fase likidoan ez da erraza bereiztea zein edo zeintzu prozesu diren $SO_2$-aren oxidazioan gehien kontribuitzen dutenak. Ia aho batez onartzen da ezen, pH-ak 5 baino baxuagoak

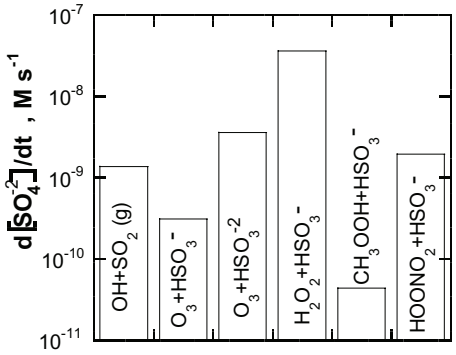
direnean, erreakzio nagusia $H_2O_2$-arekin gertatzen dena dela, eta pH altuagoetan, $O_3$-arekin gertatzen dena dela haren tokia betetzen duena. Portaera hori 6.7. irudian ematen da, non $SO_2$-aren oxidazio-prozesuen abiadurak irudikatzen diren, fase akuosoan, 298 K-ean, eta ondoko baldintzak betetzen dituen sistema batentzat: [$SO_2$ (g)] = 2 ppb; [$H_2O_2$ (g)] = 0,2 ppb; [$O_3$ (g)] = 3,5 ppb; [$Fe^{3+}$] = 0,5 μM; eta [$Mn^{2+}$] = 0,03 μM. $Fe^{3+}$-ak eta $Mn^{2+}$-ak katalizatutako autooxidazioen abiadurak ebaluatu dira; eta, halaber, $O_3$-ak eta $H_2O_2$-ak eragindako oxidazioen abiadurak ebaluatu dira, ondoko ekuazioen bidez: $1{,}2 \times 10^6$ [$Fe^{3+}$][$SO_3^{2-}$] (Martin eta Hill, 1987); (6.33), (6.39) eta (6.40), hurrenez hurren, prozesu horiek independenteak direla kontsideratuz. Konstante zinetikoak 6.7. taulatik hartu dira, eta Henry-renak, 6.1. taulatik.




**6.7. irudia. $SO_2$-aren oxidazio-abiaduren erkaketa, oxidatzaile desberdinak erabiliz (sistemaren ezaugarrian, testuan).**

Hala ere, eta gorago adierazi den moduan, ez da erraza bereiztea zein edo zeintzuk diren kontribuzio handiena ematen diotenak $SO_2$-aren oxidazioari, fase likidoan. Lehen eta behin, Eatough eta kolaboratzaileek diotenez, zeren eta baldintza naturaletan fase likidoan gertatzen diren prozesuak, hein handi batean, erreaktiboen nahasketa-mugek kontrolatzen baitituzte (Eatough *et al.,* 1994). Bigarren, oxidatzaileek parte hartzen duten prozesuak erreakzio gurutzatuekin nahasten direlako, adibidez, OH, $OH^-$, $HO_2$, $H_2O_2$, $O_3$, $O_2^-$, ioi metalikoekin batera; (6.41)-(6.46) ekuazioek adibide gisan balio dute. Prozesu horiek guztiak modelo batean sartzen direnean, emaitza paradoxikoak lor daitezke. Horrela, 6.8. irudian ematen dira S(+4)-aren oxidazio globalari fase gaseosoko eta fase likidoko (kumulu-hodei txikiak, eguzki-argiaren presentzian) prozesu desberdinen kontribuzio erlatiboak, kutxa-modelo sinple baten bidez kalkulatuak, fase gaseosoan 47 erreakzio kontuan hartzen dituena —horietatik 12, prozesu fotokimikoak dira— eta fase likidoan 97 kontuan hartzen dituena; eta aire-ura transferentzian 21 konposatuk parte hartuz,

eta 11 ionizazio-oreka (Warneck, 1999), 6.7. irudiko erreaktiboen kontzentrazio berberekin.




**6.8. irudia. Hainbat prozesuren kontribuzio erlatiboak S(+4)-aren oxidazio-abiadura totalean, hodeiak formatu eta 10 minutura (Warneck, 1999), egokitua.**

Ikusten denez, $H_2O_2$-ak fase akuosoan eragindako oxidazioa da garrantzitsuena (% 78,4), eta, jadanik oso urrun, eta hauek ere fase akuosoan, $HOONO_2$-ak eraginako oxidazioa (% 9,0) eta $O_3$-ak eragindakoa (% 7,6); eta soilik % 3,5ean parte hartzen du fase gaseosoan OH-ak eragindako oxidazioak. Hasierako pH-a 4,3 zen, eta, oreka lortuta, 4,6. $H^+$-aren kontzentrazio hauetan, baldin $H_2O_2$-aren eta $O_3$-aren bidezko oxidazio-prozesuak independenteak baziren, $H_2O_2$-arekin gertatzen den oxidazio-abiadura, aztertzen ari garen kontzentrazio-baldintzetan, $O_3$-arekin gertatzen dena baino 100 aldiz inguru handiagoa izan zitekeen, 6.8. irudian ematen diren emaitzekin kontrara, non $H_2O_2$-aren kontribuzioa $O_3$-arena baino 10 aldiz inguru handiagoa baita. Erradikalen bidezko Mekanismo Kimikoa, Fase Likidoan, delakoaren modelo berriago batek, 1 eta 2 karbono atomoko konposatu organikoen oxidazioa kontuan hartzen duenak; erradikalek, $Fe^{3+}$-ak, peroxidoek eta ozonoak eragindako S(+4)-aren oxidazioa kontuan hartzen duenak; eta erradikalen, Cl-aren, Br-aren, erradikalen eta trantsizio-metalen ioien (TMI) arteko erreakzioak kontuan hartzen dituenak, zera erakusten du: bisulfitoaren eta sulfitoaren oxidazioaren kate-erreakzio garrantzitsuena OH erradikalek hasitakoa dela, eta ondoko $SO_3^-$-tik $SO_5^-$-rako konbertsioa, eta osteko interakzioa TMIekin eta $Cl^-$-arekin, sulfatoa formatzeko. Kalkuluek erakusten dute ezen $H_2O_2$-ak eta $O_3$-ak eragindako S(+4)-aren oxidazio zuzenak *soilik* % 8an laguntzen diola oxidazio globalari (Hermann *et al.,* 2000). Gainazalen gainean gertatzen diren prozesuen ekarpenez, zaila da bereiztea aerosoletako gune aktiboek parte hartzen duten benetako prozesu heterogeneoak eta aerosolen fase likidoetan gertatzen diren prozesuak; eta horri gehitu behar zaizkio baldintza naturaletan dagoen konposizio-aniztasuna, aerosolen gainazalen ezaugarrien aniztasuna eta atmosferako hezetasun-maila (azken aldagai

horrek eskuarki prozesu heterogeneoen abiaduraren eta etekinaren gainean eragiten du, jadanik adierazi den moduan). Salbuespen horiek kontuan hartuta, adibide pare bat iruzkinduko da. Hauts mineralen gaineko $O_3$-ak eragindako oxidazioak, jadanik aipatu dena, [$SO_2$]-aren eta [aerosol]-aren ohikoetan, $H_2SO_4$-aren formazio-abiadura, fase gaseosoko $SO_2$ + OH prozesuaren abiadurara hurbil daiteke (Ullerstan *et al.,* 2002). $SO_2$-aren hautsean edo hauts gaineko oxidazioan, hauts sahararra garrantzitsua da zeren eta hauts mineralen emisio globalen % 60 (1.000 eta 2.150 Tg/urte) jatorri horretakoa baita, eta, ikusi denez, oxidazio heterogeneoa gainazal sikuen edo hezeen gainean batez ere hautsaren konposizio kimikoak gobernatzen du, eta ez prozesuaren beste parametroek ([$O_3$]-a, hezetasuna, erradiazioa...), nahiz eta sulfato kopuruan ordena bat gehiago ekoizten den, hautsa, aldi berean, $SO_2$-aren, $O_3$-aren, hezetasunaren eta argiaren eraginpean jartzen denean. Are gehiago, partikula guztiek ez dute erreakzionatzen $SO_2$-arekin, eta partikulen osagai erreaktiboenak ilmenita, errutiloa eta burdina oxidoa dira. Halaber, nahiz eta erreakzioa fase akuosoan (hauts-partikulen gainean jalkitako hodeietako ur-tantatxoak, adibidez) askoz bizkorragoa izan gainazal lehorraren gainean baino, azken horren kontribuzioa egunean zehar (noiz hautsak $O_3$-a topatzen baitu eta hezetasun erlatiboak % 30-40 baitira) handiagoa izan daiteke hura baino, batez ere aerosolaren emisioaren lehen egunetan, non inprobablea baita partikulek hezetasun nahikoa topatzea oxidazioa fase likidoan gertatzeko (Harris *et al.,* 2012). Amaitzeko, iruzkin labur bat itsas aerosolen konposizioen gainean. Itsas aerosolen karakterizazioa egiteko burutu diren kanpaina deberdinetan [ACE1 (Sievering *et al.,* 1999) eta ALBATROS (Krische *et al.,* 2000)] behatu da ezen aerosolaren frakzio gehiena, proportzio handi batean, jatorri ez-itsastarreko sulfatoz osatuta dagoela. Aerosolen partikulen fase akuosoan gertatutako $SO_2$-aren oxidazioari leporatu zaio (10-20 ppt-ko kontzentrazioetan): prozesu hori gertatzen da $1{,}3 \times 10^{-6}$ $cm^3 \cdot partikula \cdot s^{-1}$ ordenako abiaduretan, eta horrek suposatzen du abiadurak % $67 \cdot ordu^{-1}$ ordenakoak direla (Krischke *et al.,* 2000). Abiadura hain altuak $O_3$-ak eragindako oxidazioari egotzi ahal zaizkio, partikuletan presente dagoen jatorri biogenikoko karbonatoaren buffer-ahalmenak eragindako pH altuko baldintzetan (Sievering *et al.,* 1999).

### *6.7. $NO_2$-AREN OXIDAZIOA AZIDO NITRIKORA*

Oraintsu arte ez zitzaion garrantzirik ematen zentral termikoen ke-lumetan gertatzen den nitrogenoaren oxidoen oxidazioari, zeren eta $SO_2$-aren oxidaziotik zetorren jalkitze azidoa izan ohi baitzen arazo handienak sortzen zituena bai Europan eta bai Estatu Batuetako ekialdean. Hala ere, zentral termikoen ke-lumetan behatu diren $NO_x$-ren oxidazio-abiadurak % $0{,}2 \cdot h^{-1}$-etik % $12 \cdot h^{-1}$-erainokoak dira, eta eguerdian abiadura handiagoak detektatu dira gaueko orduetan baino. $SO_2$-aren oxidazio-erreakzioekin paraleloan jarraituz, fase gaseosoko erreakzioak, fase likidoko erreakzioak eta aerosoletako erreakzioak desberdinduko dira.

*i) Formazioa fase gaseosoan*

Jadanik 4.25. taulan agerian utzi zen moduan, nitrogenoaren oxidoak aztertu zirenean, §4.12, $HNO_3$-aren formazioaren prozesu garrantzitsuena, OH erradikalek, egunez, eragindako $NO_2$-aren oxidazioa da (4.42):

$$NO_2 + OH \xrightarrow{M} HNO_3 \qquad (6.55)$$

Erreakzio hori erlatiboki bizkorra da, bigarren ordenako konstante efektiboa, 25 °C-an eta 1 atm-ean, $k = 1{,}1 \times 10^{-11}$ $cm^3$ $molekula^{-1}$ $s^{-1}$ izanik (Atkinson, 2000), jadanik 4.25. taulan sartuta dagoena. Erreakzio hori, $SO_2$-arentzat antzekoa dena [(6.14) ekuazioa eta 6.6. taula] baino 10 aldiz bizkorragoa da, eta horrek suposatzen du, erradikalen kontzentrazio tipikoetan, $NO_2$-aren bizitza-denbora 28 ordukoa dela, $SO_2$-aren 13 eguneko bizitza-denboraren aurrean, eta erreakzio-abiadurak, udako eguerdian, 7-30 %·$ordu^{-1}$. Egunez, $NO_2$-aren oxidazioaren papera OH erradikalek badute ere, gauez, paper hori nitrato erradikalek hartzen dute. Halaber, $NO_2$-aren eta $O_3$-aren presentzian, (3.34)-an eta (3.35)-ean eta 4.3. koadroan ikusi zen moduan, nitrato erradikala formatzen da, $N_2O_5$-arekin orekan:

$$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2 \qquad (6.56)$$

$$NO_3 + NO_2 \underset{\leftarrow}{\overset{M}{\rightarrow}} N_2O_5 \qquad (6.57)$$

eta bai $NO_3$-ak eta bai $N_2O_5$-ak existentzia trantsitorioak dituzte zeren eta egunsentian fotolisia pairatzen baitu. $NO_3$-ak, jadanik adierazi den moduan, alkanoekin eta aldehidoekin bizkor samar erreakzionatzen du, hidrogenoaren abstrakzioz, $HNO_3$-a formatzeko:

$$NO_3 + RH \rightarrow R + HNO_3 \qquad (6.58)$$

$$NO_3 + RCHO \rightarrow RCO + HNO_3 \qquad (6.59)$$

Prozesu horien abiadura-koefizienteak 4.2., 4.20. eta 4.21. tauletan eman ziren alkanoentzat, alkano aromatikoentzat eta oxigenatuentzat, hurrenez hurren. Atmosfera kontaminatuetan dauden HSMen (Hidrokarburoak Salbu Metano), formaldehidoaren eta azetaldehidoaren kontzentrazio tipikoak kontuan hartuta, zehazki, [HSM] = 100 ppb; [HCHO] = 20 ppb eta [$CH_3$–CHO] = 10 ppb, $HNO_3$-aren formazio-abiadurak, gauean, egunez OH-arekin lortzen diren abiaduraren ordenakoak dira. Ez da hau $HNO_3$-aren formazio nokturnoaren bide bakarra, zeren eta $N_2O_5$-ak hidrolisia pairatzen baitu, azidoa formatuz:

$$N_2O_5\,(g) + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3 \qquad (6.60)$$

eta, nahiz eta erreakzio hori motela izan fase gaseosoan (prozesu bimolekularraren koefiziente zinetikoa, $k \leq 2 \times 10^{-21}$ $cm^3$·$molekula^{-1}$·$s^{-1}$, 4.36. taula), bai izan daiteke $HNO_3$-aren iturri hautemangarri bat, zeren eraginkortasunez gertatzen baita gainazalen gainean (ur likidoa eta solidoa, azidoen disoluzioak, aerosolak).

*ii) Erreakzio heterogeneoak*

Seguru asko (6.56) erreakzioak troposfera baxuko ozonoaren desagerpenean duen garrantziagatik, nahikotxo aztertu dira $N_2O_5$-aren hidrolisi-erreakzioak ur likidoaren eta solidoaren gainean, azido sulfurikoaren disoluzioen gainean eta era askotako aerosoletan. Hodeietan edo itsas aerosoletan, formatu den $HNO_3$-a fase likidoan mantentzen da; aldiz, sulfurikoaren aerosoletan fase gaseosora pasatzen da, zeren sulfurikoaren disoluzioetan disolbagarritasun gutxikoa baita:

$$N_2O_5\,(g) + H_2O(aq) \rightarrow 2\ HNO_3(aq) \qquad (6.61)$$

$$N_2O_5(g) + H_2O(H_2SO_4) \rightarrow 2\ HNO_3\,(g)$$

6.8. taulan ematen dira $N_2O_5$-aren harrapaketa-abiadurak; prozesu horiek garrantzitsuak dira estratosferako kimikan, 8. kapituluan ikusiko den moduan, eta haien aktibazio-energiak negatiboak dira.

**6.8. taula $N_2O_5$-aren erreakzio-probabilitatea gainazal akuoso desberdinetan[a].**

| Gainazala | *T*, K | γ |
|---|---|---|
| $H_2O$(s) | 188-195 | 0,02 |
| $H_2O$ (l) | 260-295 | 0,04-0,01* |
| $HNO_3 \cdot 3H_2O$ (s) | 200 | 0,0004 |
| $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ (l) | 195-300 | 0,05-0,20** |
| $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (s) | 200-225 | 0,001-0,0004* |
| $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (s) | 195-207 | 0,006 |

[a] NASA, 17. Ebal. ; * *T*-ren funtzioa; ** *T*-ren eta *n*-ren funtzioa.

$NO_3$ erradikalek ere hidrolisia pairatzen dute:

$$NO_3(g) + H_2O(aq) \rightarrow HNO_3(aq) + OH(aq)$$

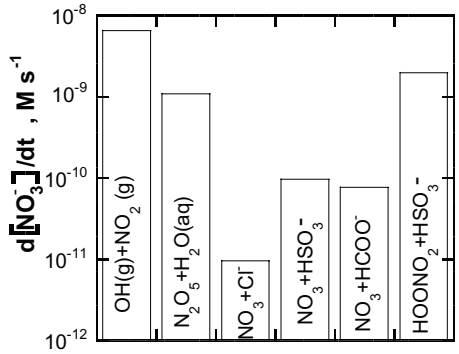
Ikusten denez, OH erradikalak sortzen dira. Testuinguru honetan, $NO_3$-ak itsas gatzen aerosolekin nitratoak ere formatzen ditu prozesu heterogeneoetan, eta haien ezaugarri zinetikoak 6.4. taulan eman ziren, $N_2O_5$-aren antzeko prozesuekin batera.

6.3. taulan adierazi zen aerosol karbonazeoen gainean gertazten den HONO-aren formazioa prozesu garrantzitsua zela troposferan. Ez dago argi zein den HONO-ak duen papera troposferan, zeintzuk diren hodeietan eta prezipitazioetan (solidoetan zein likidoetan) oso nitrito kopuru txikiak aurkitzeko arrazoiak, eta zein den nitritoek fase akuosoan betetzen duten papera. Jakina da $O_3$-ak, $O_2$-ak eta $H_2O_2$-ak nitratoraino oxida dezaketela, eta prozesu horiek erlatiboki bizkorrak direla, nitritoen bizitza-denborak, oxidatzaileen ohiko kontzentrazioetan, 5-10 ordu ingurukoak izanik. Bada, hara: sistemaren izozketak $O_2$-ak eragiten duen oxidazio-erreakzioa handikiro azeleratzen du; sistema izozte-prozesuetara eramaten bada,

nitritoaren bizitza-denbora 2 s-raino murrizten da (Takenaka, 1998), eta oxidazioa pH < 6 denean gertatzen da, eta konbertsioak handiagoak dira zenbat eta baxuagoa izan pH-a.

*iii) Prozesu desberdinen erkaketa*

Bukatzeko, eta laburpen gisa, badirudi prozesu garrantzitsuenak, $HNO_3$-aren formazioan, hauek direla: egunez, OH-ak eragindako $NO_2$-aren oxidazioa, fase gaseosoan; eta gauez, $NO_3$-aren eta $N_2O_5$-aren hidrolisiak. Ingurumen kontaminatuetan, $NO_3$-ak eragindako KOLen (Konposatu Organiko Lurrunkorrak) H baten abstrakzio-prozesuek paper esanguratsu bat bete dezakete. Hala ere, eta $H_2SO_4$-aren kasuan aipatu zen moduan, indibidualki kontsideratutako prozesuen erkaketak erroreak sor ditzake prozesu bakoitzak azido nitrikoaren formazio totalean duen kontribuzioa kuantifikatzeko unean. Testuinguru horretan, 6.9. irudian ematen dira prozesu desberdinek nitratoen formazioan duten kontribuzio erlatiboak, bai fase gaseosoan, bai fase likidoan, 6.8. irudia iruzkintzean aipatu zen modeloarekin kalkulatuak, eta erreaktibo batzuen hasierako kontzentrazioak, orduan aipatutakoen berdinak, eta haiei nitrogenoaren oxidoei dagozkien hauek gehitu behar zaizkie: $[NO_2(g)] = 1{,}4$ ppb; $[NO(g)] = 0{,}6$ ppb. Irudian ikusten denez, $NO_2$-tik nitratorainoko oxidazioren bi prozesu erantzule handienak hauek dira: erreakzioak OH-arekin, fase gaseosoan (% 67), eta (6.54) erreakzioa, $HNOONO_2$-aren eta bisulfitoaren artekoa, fase likidoan (% 20,5). $N_2O_5$-aren (6.61) erreakzio heterogeneoaren kontribuzioa % 11koa da; nitrato erradikalek parte hartzen duten prozesuak minoritarioak dira.




**6.9. irudia. Prozesu desberdinen kontribuzio erlatiboak nitratoaren formazio-abiadura totalean, hodeiak formatu eta 10 minutu ondoren (Warneck, 1999), egokitua.**

## *6.8. AZIDO SULFURIKOAREN ETA AZIDO NITRIKOAREN ARTEKO ERKAKETA ETA ALDEAK*

*i) Azido sulfurikoaren eta nitrikoaren arteko erkaketa eta aldeak*

Behin formatu eta gero, azido bitzuok jokabide oso desberdinak azaltzen dituzte bai fisikoki bai kimikoki. $HNO_3$-a ohiz kanpo disolbagarria da uretan, eta atmosferatik oso bizkor eliminatzen da, bai jalkitze lehorreko bai hezeko prozesuetan, eta hori nabarmentzen da Henry-ren konstantean, jalkitze-abiaduran eta ikuzketa-koefizientean, 5.1., 5.6. eta 5.9. tauletan eman direnak, hurrenez hurren. Gainera, $HNO_3$-a oso lurrunkorra da, eta fase gaseosoan kontzentrazio esanguratsuetan kausi daiteke; aldiz, $H_2SO_4$-a, lurrunkortasun gutxikoa izanik, soilik aerosol-formaren pean kausitzen da. Bitzuok erreakzionatzen dute atmosferan presente dauden baseekin gatzak formatuz. Troposferan dagoen base ugariena $NH_3$-a da, eta $HNO_3$-arekin ondoko oreka eratzen du:

$$NH_3(g) + HNO_3(g) \rightleftarrows NH_4NO_3(s, aq)$$

Formatu den nitratoa existi daiteke bai disoluzioan eta bai fase solidoan, eta delikueszentzia-puntua % 62ko hezetasun erlatiboa izanik, 298 K-ean. Oreka horren kausaz, gatza formatu ondoren, $HNO_3$-a berriro eta errazki lurrundu daiteke. Aldaketa horiek, aldiz, ez dira gertatzen $H_2SO_4$-arekin. $NH_3$-aren edukia baxua den ingurumenetan, aerosoletako azido sulfurikoa $H_2SO_4(aq)$ moduan agertzen da eta, apur bat, $NH_4HSO_4(s)$ moduan. $NH_3$-aren kontzentrazioa hazten doan heinean, $NH_4HSO_4$-a nagusituko da. $NH_3/H_2SO_4$ erlazioa unitatearen ingurukoa denean, aerosolean $(NH_4)_3H(SO_4)_2(s)$ espeziea formatzen hasiko da, eta soilik erlazio hori 1,5 baino handiagoa denean hasiko da $(NH_4)_2SO_4(s)$-a formatzen. Behin azido guztia $(NH_4)_2SO_4(s)$ formaren pean neutralizatu ondoren, baldin $NH_3$-aren soberakinik badago, horrek fase gaseosora migratuko du. 298 K-ean, $NH_4HSO_4(s)$ eta $(NH_4)_3H(SO_4)_2(s)$ aerosolen delikueszentzia-puntuak % 40ko eta % 69ko hezetasun erlatiboak dira, hurrenez hurren, eta hezetasuna handiagoa denean, likido bilakatzen dira. Hala ere, amoniako nahikoa badago espezie horiek neutralizatzeko, berriro solido bilakatzen dira, hezetasun erlatiboa % 80tik gora ez doan artean, hori baita $(NH_4)_2SO_4(s)$-aren delikueszentzia-puntua. Bi azidoak koexistitzen direnenan, $NH_3$-aren neutralizazio-prozesuak korapilatsuagoak dira. Ingurua amoniakotan urria denean, sulfatoak nitratoa fase gaseosora kanporatzeko joera du, eta aerosolean dagoen amonio nitratoaren edukia, praktikan, nulua da; aerosolean, azido sulfurikoa $H_2SO_4(aq)$-aren forman egongo da, eta apur bat $NH_4HSO_4(s)$-aren forman. Amoniakoaren kontzentrazioa handiago egiten den heinean, azido sulfuriko gehiago neutralizatzen da, eta azido guztia sulfato moduan dagoenean, hasiko da, era nabarmen batean, amonio nitratoaren kontzentrazioa. Aerosoletako azidoen koexistentziaren efektu hauekin erlazionatuta, zera garatzen da: «bigarren azidifikazioa edo azidifikazio ez-zuzena» (Kajino eta Uena, 2007), eta horrek inplikatzen du jalkitze azido adizional bat, aerosol-fasean eta gas-fasean, $HNO_3$, HCl

eta $NH_3$ osagai erdi-lurrunkorretan gertatzen diren distribuzio-aldaketen kasuaz. Espezie horien banaketa, aerosol-fasearen eta gas-fasearen artean, hauen araberakoa da: tenperatura, hezetasun-gradu eta beste substantzia batzuen presentziaren araberakoa, hala $H_2SO_4$, $Na^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$. [$H_2SO_4$]-a handiago egiten denean, gorago aipatu den moduan, azido horrek $HNO_3$-a eta HCl-a desplazatzen ditu, nahiz eta azken kantitate orokorrak (aerosola + gasa) iraunkor mantendu. $HNO_3$ eta HCl gaseosoen jalkitze-abiadurak handiagoak dira haiek dituzten aerosolenak baino, eta, are gehiago, §5.9an $HNO_3$-aren gainean aipatu zen moduan, haien scavenging-koefizienteak, hodei pean eta hodei barnealdean, altuak dira, haien aerosolenak baino handiagoak, eta horregatik haien jalkitzeak azeleratu egiten dira, areagotu egiten da euri azidoa. Prozesua, lehen aldiz, Miyakejima (Japonia) bolkanoaren erupzioen ostean ikusi zen (Satsumabayashi *et al.,* 2004), zera behatu zenean: bolkanoaren luma sulfurosoa ($SO_2$) igaro ondoren, handiagotu egin zirela $NO_3^-$-aren eta $Cl^-$-aren jalkitzeak, % 270 eta % 190, hurrenez hurren, erupzioaren aurretik lortutako jalkitako kopuruekin erkatuta.

$HNO_3$-aren eta $H_2SO_4$-aren kimikak elkarrekin erlazionatzen dira OH erradikalaren bidez eta $NO_x$-ren eta $SO_2$-aren enparau oxidatzaileen bidez. Horrela, $H_2SO_4$-aren formazio-abiadura gutxitu egiten da $NO_x$-rena handitu egiten denean, zeren (6.55) erreakzioak

$$NO_2 + OH \xrightarrow{M} HNO_3$$

konpetitu egiten baitu fase gaseosoan dauden [OH]-ak harrapatzeko (6.14) ekuazioarekin:

$$OH + SO_2 \xrightarrow{M} HOSO_2$$

eta ondorengo $HOSO_2$-aren transformazioa $H_2SO_4$-rainokoa.

Halaber, $NO_x$-ren kontzentrazioaren gehikuntzak aldatu egin dezake ez soilik fase gaseosoko $SO_2$-aren oxidazioa, baizik eta, baita ere, fase likidoan gertatzen dena. Jadanik adierazi zenez, $H_2O_2$-a da $SO_2$-aren oxidatzaile efektiboena disoluzioan, baina, $H_2O_2$-a $HO_2$ erradikalen birkonbinazioz formatzen denez:

$$2\,HO_2 \xrightarrow{M} H_2O_2 + O_2$$

birkonbinazio hori gutxitu egiten da NO-aren presentzian:

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$$

Hau da, hidrokarburoak/$NO_x$ kimikak kontrola ditzake, ez bakarrik azidoaren formazio-prozesuak fase gaseosoan, baizik eta fase likidoan gertatzen direnak ere, eta, seguruenik, gainazaletako oxidazioa ere.

*ii) Beste espezie batzuen kontribuzioa euri azidora*

Nahiz eta euriaren aziditatea azido sulfurikoaren eta nitrikoaren presentziari egotzi, azidoa da, halaber, hondoko euria, ingurumen aratzetan jausten dena, hala nola ozeanoaren erdian, non airea libre baitago bi azido horien promotoreetatik (edo kontzentrazio minimoetan baitaude). Izatez, ez dira aipatu diren bi espezieak atmosferako euri azidoetan inplikatuta dauden bakarrak. Horrela, KOLen troposferako oxidazioak azido karboxilikoak ekoizten ditu, eta horiek, partzialki, lurrera iristen dira jalkitze hezearen prozesuetan, ikuzketa-erlazioak oso altuak izanik, §5.19an aipatu zen moduan. Ez da hori azido organikoek duten kontribuzio bakarra euri azidoetara, zeren eta, §2.19an aipatu zen moduan, materia organikoa zen atmosferako partikulen osagai nagusietariko bat, baina aipatu gabe zeintzuk ziren materia organiko izen hain zabalaren barruan sartzen ziren substantziak. Soilik 2.23. irudian eman zen jatorri desberdinetako aerosol europar batzuen konposatu organiko eta ez-organiko uretan disolbagarrien konposizioa. Bada, aerosol sekundarioen materia organikoaren frakzio maioritarioa, batzuetan % 50erainokoa, azidoak dira, karboxilikoak eta dikarboxilikoak, eta euriaren aziditatean parte hartzen dutenak, jalkitze hezearen prozesuetan.

Beste alde batetik, azido klorhidrikoa konposatu ubikuo bat da atmosferan, eta jakina da euriaren osagai ohikoa dela. 6.4. taulan ikusten den moduan, eta bere garaian aipatu zen moduan, itsas gatzezko aerosolen halogenoen galeraren erantzuleak diren zenbait prozesu heterogeneo daude. Zehazki, kloroaren galera da HCl(g)-aren iturri nagusia, eta horri gehitu behar zaizkio beste iturri txikiagoak, hala nola erregai fosilen konbustioa, zaborren errausketa eta bolkanoetako emisioak, 6.9. taulan ematen diren kantitateekin. HCl-a atmosferatik bizkor desagertzen da, jalkitze lehor eta hezeen prozesuetan, eta haren batez besteko bizitza-denbora 1-2 egunekoa da.

HCl-aren kontribuzio potentziala hondoko euriaren azido-base oreketan, lehen hurbilketa moduan ondoko erlazioaren bidez adierazita: $\frac{[Cl^-]_{eig}}{[H^+]+[NH_4^+]}$, (eig = ez itsas gatza), % 10 eta % 40 artean aldatzen da, eta horrek adierazten du nolako paper esanguratsua betetzen duen HCl-ak eskualde aratzetako eurien kimikan. Kontzentrazio horietatik abiatuta, eta kontuan hartuta prezipitazio kopurua, $Cl^-_{eig}$-aren jalkitze-abiadurak ebalua daitezke, balioak 3.000-5.000 $\mu eq \cdot m^{-2} \cdot urte^{-1}$ artean daude oso leku urrunetan, hala nola Amazoniako oihanean eta Australiako eta Venezuelako sabanetan; poloetan, 30-50 $\mu eq \cdot m^{-2} \cdot urte^{-1}$ artean, eta tarteko balioak latitude ertainetan.

**6.9. taula. Troposferako HCl-aren iturriak.**

| Iturriak | Emisioak, Tg Cl/urte [a] |
|---|---|
| Itsas aerosolen deklorazioa | 50±20 |
| Azidoek desplazatuta | 7,6 |
| Ikatzaren errekuntza | 4,6±4,3 |
| Zaborren errausketa | 2±1,9 |
| Bolkanoak | 0,4-11 |
| Biomasaren errekuntza | <6 |
| Garraioa, estratosferan | 0,3 |
| Klorokarbonoen oxidazioa | ≈4,2 |

[a] (Sanhueza, 2001), non ematen baitira iturri desberdinen erreferentziak.

Kontuan hartuta planetako eurien kopuru globala, $Cl^-_{eig}$-aren urteko jalkitzea 1,5-5 Tg-tan ebaluatu daiteke. Goiko taula horretan ikusten denez, HCl gaseosoaren iturri garrantzitsuena itsas aerosolen deklorazioa da, bizitza-denbora oso laburrekin eta ozeanoaren gaineko jalkitze-abiadura oso altuekin, 0,8 $cm \cdot s^{-1}$-eko ordenakoak (5.6 taula); horregatik nekez gertatuko da $Cl^-_{eig}$ moduan neurtutakoa, batez ere gune kontinental urrunetan, jatorri hori izatea, eta guztiz inprobablea izango da ikatzaren edo zaborren konbustiotik etortzea, hirietatik eta industriaguneetatik urrun daudelako. Soilik biomasaren erreketa, urteko sasoi lehorrean, izan daiteke, toki batzuetan, HCl-aren aportazio bat, urtaro horretan gertatzen diren euri urrietan. Beraz, iturri gehigarri batez pentsatu behar da, ondo banatuta, hondoko eurietan aurkitutako $Cl^-_{eig}$-a azalduko lukeena, eskualde urrunetako eurietan, iturri fotokimiko batean, $Cl^-_{eig}$-aren jalkitze-fluxuaren aldakuntza, latitudearekin eta urtaroarekin —handiagoa udan— azalduko lukeena. Iturri hori klorokarbonoen atmosferako degradazioa da, OH-ak hasitako prozesu ohikoak, alkanoentzat, 4. kapituluan (eta 4.1. koadroan laburtuak), aztertutako moduko prozesuak eta metilo kloruroarentzat, adibide moduan, honela adieraz daitezkeenak:

$$CH_3Cl + OH \rightarrow CH_2Cl + H_2O$$

$$CH_2Cl + O_2 \rightarrow CH_2ClO_2$$

$$CH_2ClO_2 + NO \rightarrow CH_2ClO + NO_2$$

$$CH_2ClO + HO_2 \begin{cases} \nearrow CH_2ClO_2H + O_2 \\ \searrow CHClO + H_2O + O_2 \end{cases}$$

$$CH_2ClO + O_2 \rightarrow CHClO + HO_2$$

$$CH_2ClO_2H + OH \rightarrow CH_2ClO_2 + H_2O$$

CHClO-a, troposferan, termikoki deskonposatu egiten da, HCl-a ekoitziz:

$$CHClO \rightarrow CO + HCl$$

Mekanismo horren arabera, $CH_3Cl$ molekula batek HCl molekula bat ekoizten du, eta klorokarbono horretatik datorren HCl-aren urteko ekoizpena 2,4 Tg-tan estimatzen da, klorokarbono guztiek ekoitzitakoaren erdia baino gehiago, 4,2 Tg-tan estimatzen baita, goiko taulan adierazi den moduan, nahiz eta haien aportazioa euri azidoetara, toki urrunetan, 3 $Tg \cdot urte^{-1}$-ean estimatzen den. Bada, badirudi kontaminatu gabeko lekuetako euri azidoen arrazoia HCl-aren presentzia dela, eta haren jatorriaren frakzio esanguratsu bat, konposatu klorokarbonatuen degradazio fotokimikoa da, % 50 jatorri antropogenetikoa duena (Sanhueza, 2001).

### *6.9. METEOROLOGIAREN ERAGINA*

Kapitulu honetan azidoen formazioen kimikan sakondu da, meteorologiak betetzen duen paper garrantzitsua aintzat hartu gabe, zeren prozesu meteorologikoak baitira azidoen prekurtsoreak garraiatzen dituztenak, eta azken horiek erreakzionatu egiten dute garraio-prozesuan zehar, iturrietatik oso urrutira hedatzen dena. Iturrietatik hartzaileetarainoko distantzia luzeko garraioa (1.000 km-rainokoa izan daitekeena) da jalkitze azidoaren ezaugarrietariko bat.

Azidoen jalkitze-prozesuetan garraioa ez da meteorologiak jokatzen duen paper bakarra, zeren kapitulu honetan zehar erakutsi egin baita nola erreakzioak ez diren gertatzen soilik fase gaseoso homogeneoan, baizik eta fase likidoan ere: hodeiak, lainoak, ihintza eta solidoen gainazaletan; eta erreakzio-tasak haien hezetasun-graduaren menpean daude. Testuinguru honetan, jadanik eztabaidatu da nitrogenoaren eta sufrearen oxidoen oxidazioetan zein den fase garrantzitsuena, eta hau, noski, baldintza meteorologikoen pean egongo da, hala nola, esaterako, hodeien presentzia edo absentzia. Hodeien kimika garrantzitsua da, zeren aire-bolumen kopuru handiak prozesa baititzakete zirkulazio bertikalaren bidez, abiadurak 0,3 $m\ s^{-1}$ eta zenbait $m\ s^{-1}$ artekoak izan daitezkeelarik.

Beste faktore meteorologiko garrantzitsua zera da, eguzkiaren erradiazioaren intentsitatea, prekurtsore (oxidatzaile) batzuen formazioaren erreakzio fotokimikoen kausaz. Azkenez, tenperatura garrantzitsua da halaber, zeren abiadura-konstanteen gainean eta Henry-ren konstanteen gainean eragiten baitu, prekurtsoreen eta kontaminatzaileen disolbagarritasuna, fase likidoan, finkatzen dutenak, bai eta tanten beraien lurrunkortasunaren gainean ere.

Behin azidoak formatuta, eta aurreko kapituluan aztertu zen moduan, azido horiek lurrazalaren gainera bi era desberdinez jalkitzen dira: jalkitze lehorra eta jalkitze hezea, kontuan hartzen bada zein den haien fasea, absorbatzen edo adsorbatzen den gainazalaren gainean erasotzen dutenean. Zehazki, 5.5. eta 5.6. tauletan eman ziren

$HNO_3$-aren jalkitze lehorraren abiaduren balioak, eta 5.9. taulan, haren ikuzketa-erlazioaren balioa. $H_2SO_4$-a, adierazi denez, oso lurrunkortasun gutxikoa da, eta haren jalkitzea gertatzen da azidoaren aerosolen bitartez. Hala ere, 5.5. taulako balioetatik ondorioztatzen da azidoen prekurtsoreen jalkitze lehorra, $SO_2$-arena eta $NO_x$-arena, garrantzitsua dela, eta, kasu askotan, azido gisan gertatzen den jalkitze hezea gainditu egiten duela. Eta puntu honetara helduta komeni da galdera bat egitea: jalkitze azido guztiak kontaminazioaren kausaz gertatzen al dira? Lehendabizi, atmosferako $CO_2$-a uretan disolbatzen da bikarbonato ioiak, karbonato ioiak eta protoiak emanez, $SO_2$-arentzat (6.9)-(6.11) erlazioetan erakutsi zen moduan:

$$CO_2(g) + H_2O \rightleftarrows CO_2.H_2O \quad ; \quad H = 3{,}3 \times 10^{-2}\ \mathrm{M \cdot atm^{-1}}$$

$$CO_2.H_2O \overset{K_c(1)}{\rightleftarrows} HCO_3^- + H^+ \quad ; \quad K_c(1)c^\dagger = 2{,}9\times10^{-7}\ \mathrm{M}$$

$$HCO_3^- \overset{K_c(2)}{\rightleftarrows} CO_3^{2-} + H^+ \quad ; \quad K_c(2)c^\dagger = 2{,}7\mathrm{x}10^{-11}\ \mathrm{M}$$

eta orekako pH-a uretan, 5,65 izanik. Bigarren, eta atmosfera garbietan ere, $H_2SO_4$-aren jalkitzean parte har dezaketen iturri natural batzuk egon daitezke, eta horregatik, *a priori* ezin da orokorrean estimatu euriaren edo lainoen edo hodeien pH-a, ezta pH-aren gainean zein den emisio antropogenikoen eragina.

Metatutako ebidentziak adierazten du ezen Europan eta AEBn pairatutako jalkitze azidoak zenbait jarduera industrialen ondorio izan direla, eta horrek herrialde desberdinak derrigortu ditu $SO_2$-aren emisioen muga legalak beheratzera, nahiz eta $SO_2$-aren emisioen ehuneko hainbeste bateko murriztapenak ez du zertan erakarri jalkitze azidoen beherapen proportzionala haren inguruetan. Badirudi argi dagoena zera dela, emisioen gutxipena unibertsala bada, orduan bai egongo dela, planeta osoan, euri azidoaren gutxipen proportzionala. Baieztapen nabari hauek erlazionatuta daude euri azidoen epe luzeko ondorioekin, jadanik iradokita, eta Ingurumenaren Kimikaren atal oso garrantzitsu batekin, ondoko atalean aztertuko dena.

## *6.10. INGURUMEN-KIMIKAREN DINAMIKA: GARRAIO-MODELOAK*

*i) Garraio-modeloak. Orokortasunak*

Ingurunearen Dinamikaren helburua da aztertzea nola sakabanatzen diren kontaminatzaile primarioak, iturrietatik abiatuta, eta, halaber, haiek inguruarekin pairatzen dituzten erreakzioen ondorioz sortzen diren sekundarioak ere, bai inguru akuoso batean bai atmosferan bai lurrean. Ideala izango litzateke prozesu guztiak laborategiko baldintzetan neurtzea, baldintza errealak imitatuz, baina hori ezinezkoa da, zeren eta, alde batetik, baldintza natural guztiak ezagutzeak ezinezkoa baitirudi,

eta bestetik, eta suposatuz ikerketa horiek ingurumen-ganberetan egin daitezkeela ere, lortutako emaitzen estrapolazioa mundu errealera, haren interfaze desberdinekin eta erreakzio heterogeneoen posibilitateekin, meteorologia konplexuarekin, jalkitze- eta depurazio-prozesuekin eta emisio aldakorrekin (naturaz eta denboraz), guztiz ezziurra izango bailitzateke. Horregatik, bada, laborategian egindako neurketak edo landan egindakoak baino gehiago, «paperean egindako neurketak» egiten dira, modelo matematikoak erabiliz kimika, meteorologia eta ingurugiro-konpartimentuen arteko transferentzia-prozesuak deskribatzeko. Horrela, estimatu egin daitezke, denboran eta tokian, kontaminatzaileen espero daitezkeen kontzentrazioak, emisio jarraituetatik, disjarraituetatik edo puntualetatik datozenak. Oro har, modeloak garatu egiten dira behaketek edo esperimentuek balioztatu behar dituzten hipotesiak egiaztatzeko, eta, izatez, modeloak garatzerakoan, beharrezkoa da datu esperimentalekin zabalkiro egiaztatzea, horrela seguru egoteko haiek iragarritakoak, parte hartzen duten prozesu fisiko eta kimikoak egokiro simulatzearen ondorio direla eta ez erroreen zorizko deuseztapenen ondorio. Halaber, diagnostikorako baliabide moduan, modeloek lagundu egiten dute landan egindako behaketen interpretazioan, eta aldagaien eta giltza-prozesuen identifikazioan.

Garraioaren modelo kimikoen kopuru oso handia garatu da, konplexutasun eta «errealitate» maila desberdinekin. Gaian sakon sartu gabe, Modelo Eulertarrak eta Lagrangearrak daude. Lehenetan, gune jakin batean dagoen aire-partzela batek denboran zehar pairatzen dituen prozesuak aztertzen dira. Bigarrenetan, aire-partzela bateko prozesuak aztertzen dira, atmosferan zehar transladatzen den artean, haizeek edo atmosferako korronteek mugituta. Azken kasu horretan, meteorologia jakin egin behar da, partzelak egin behar duen ibilbidea kokatzeko. Gainera, aipatutako ezaugarriez gain, modeloak klasifika daitezke simulatu nahi den partzelaren hedaduraren arabera eta modeloaren dimentsionalitatearen arabera. Partzelaren azalera aldatu egin daiteke, ehunka metrotik milaka kilometrora, ikerketa-eskala desberdinekin, 6.10. taulan ematen diren izen eta dimentsioekin.

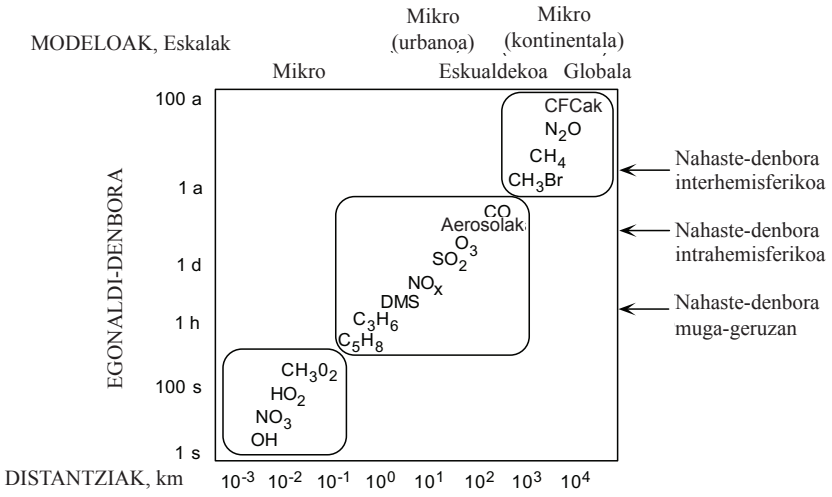
**6.10. taula. Garraio kimiko-atmosferikoaren modeloak, eskala espazialaren arabera*.**

| Eredua | Ohiko dimentsioak |
|---|---|
| Mikro | 200×200×100 m |
| Meso (lokala) | 100×100×5 km |
| Eskualdekoa | 1.000×1.000×10 km |
| Sinoptikoa (kontinentala) | 3.000×3.000×20 km |
| Globala | 65.000×65.000×20km |

*(Seinfeld eta Pandis, 1998)

Garraioaren eskala «denbora» aldagaiarekin doa lotuta. Testuinguru horretan, hainbat bider ekin zaio kontaminatzaileen atmosferako egonaldi-denborari. Oso bizitza-denbora laburra duten espezieen ikerketa eskala lokal batera mugatuko da, haien iturrien inguruetara, eta espezie horien portaera kimikoari jarraitzeko

beharrezkoa den aire-partzelaren tamaina bolumen gutxikoa izango da. Aldiz, oso bizitza-denbora luzeko espezieek troposferan zehar sakabanatzeko denbora nahikoa izango dute, eta haien efektuak sentituko dira jatorriaren oso urrun dauden tokietan ere; kasu horretan, haien bilakaera kimikoari jarraitzeko beharrezkoak izango dira troposferaren tamainako aire-partzelak. 6.10. irudian, espezie kimiko batzuen batez besteko bizitza-denboren eta atmosferako garraioaren eskala desberdinen arteko korrelazioa adierazi nahi izan da[11].



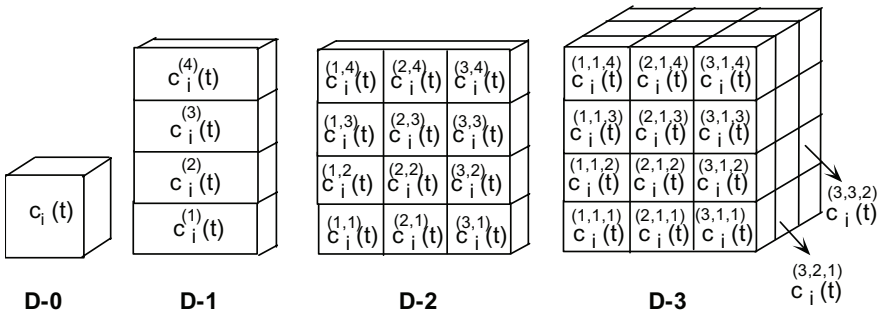

**6.10. irudia. Egonaldi-denboren eta espazio-eskalen arteko korrelazioa (Wayne, 2000), partzialki egokitua.**

11. Aztertu den moduan, KOLen eta beste kontaminatzaile batzuen bizitza-denborak, batez ere OH erradikalekin duten erreazkioek kontrolatzen dituzte. Erreaktibitate gutxiko konposatuek denbora luzea igarotzen dute troposferan, eta azkenean estratosferara iritsi daitezke, non fotolisia pairatuko dute ozono-geruzan edo horren gainean, eta horietako batzuek haren egonkortasunaren gainean eragin ahal izango dute (ikus §8.4). Nahaste global baten denbora, hemisferio batean, Hadley zirkulazioren bidez (ikus 1.4. irudia), urtaro baten ordenakoa da, eta, aldiz, nahaste interhemisferikoaren denbora, Konbergentzia Intertropikalaren Zonan zehar (difusio turbulentuaren kausaz), motelagoa da, urte baten ordenakoa. Nahaste interhemisferikoaren moteltasunaren kausaz, eta konposatu antropogenikoen emisioak bi hemisferioetan berdinak ez izanik, kontzentrazioren asimetria bat sortzen da, kontzentrazioen gradiente hemisferiko deitua, ondoko adierazpenaren bidez kalkula daitekeena (Zetzsch, 2001):

$$\ln \frac{[X]_N}{[X]_S} = 2 \times 10^6 \left( \frac{k_{OH+X}}{cm^3 s^{-1}} \right)^{1/2}$$

non $[X]_N$ eta $[X]_S$, X kontaminatzailearen kontzentrazio globalak baitira, Ipar eta Hego hemisferioetan, hurrenez hurren, eta $k_{X+OH}$, X + OH erreakzioaren koefiziente zinetikoa. Adostasuna dagoenean neurtutako erlazioaren eta goiko erlazioaren artean, X-ren iturriak nagusiki Ipar hemisferioan daudela ondorioztatuko da, eta hori agerian geratu zen, adibidez, erreaktibitate gutxiko KOLen kasuan, 2.17. irudian.

Modeloen klasifikazioarekin jarraituz, eta dimentsionalitatearen arabera, zero ordenako modeloak daude (edo kutxa-modeloak), non atmosferako partzela unifasikoa kutxa batekin parekatzen baita (homogeneoa puntu guztietan, espezieen kontzentrazioei dagokienez); modeloak aztertzen du espezieen kontzentrazioen bilakaera denboran zehar, $c_i(t)$. Korapilatsuagoak dira eredu unidimentsionalak edo zutabekoak, hainbat kutxaz osatuak, bata bestearen gainean pilatuta, aipatu diren kutxa-propietateekin, hots, kutxak horizontalki homogeneoak baina kontzentrazio aldakorrekoak altueraren dimentsioan; modeloak determinatzen du orain espezieen kontzentrazioen bilakaera bai denboran eta bai altueran, $c_i(t, h)$. Bi dimentsioko modeloetan, kutxa multzo bat dago, non espezieen kontzentrazioak homogeneoak diren dimentsio batean, baina aldakorrak beste bi dimentsio espazialetan, adibidez, kontzentrazioak altueraren eta latitudearen funtzio dira, baina ez longitudearenak; ereduak itzuliko dituen emaitzak $c_i(t, h, °)$ izango dira. Amaitzeko, hiru dimentsioko modeloek aztertzen dute kontzentrazioen eremu guztia, emaitzak $c_i(t, x, y, z)$ izanik. 6.11. irudiak ilustratu nahi du, era eskematikoan, modelo desberdinen dimentsionalitatea.




**6.11. irudia. Modeloen dimentsionalitatea.**

*ii) Modelo sinpleak*

Modelo sinpleenak, noski, kutxa finkoarenak dira (eulertarra), non $h$ altuerako aire-masa, gainazal jakin batean kokatua, eta a × b dimentsiokoa, kutxa batekin asimilatzen da, non kontaminatzaileak emititzen diren, gero erreakzio-serie bat pairatzen dutenak. Ereduan sartu egin daiteke, halaber, nahaste-altueraren, $h$, aldaketa egunaren orduarekin. Eredua masen kontserbazioaren legean oinarritzen da, eta i espezie batentzat, honela adierazten da:

$$\frac{d(c_i abh)}{dt} = E_i + R_i abh - D_i^e + uhb(c_i^0 - c_i) \qquad (6.62)$$

non $E_i$ eta $D_i^e$, i-ren emisio- eta jalkitze-abiadurak diren (masan, denbora-unitatean), $R_i$, formazio kimikoaren abiadura; $u$, haizearen abiadura, $a$ noranzkoan konstantea dela suposatzen da; eta $c_i^0$, hondoko kontzentrazioa.

Suposatuz nahastearen altuera, $h$, konstantea dela, goiko adierazpen horren bi atalak zati kutxaren bolumena ($abh$) eginez, eta (5.57) ekuazioa gogoratuz, zeinak jalkitze-fluxua, jalkitze-abiaduraren, $v_{A,i}$ koefiziente enpirikoarekin erregulatzen duen, zera lortzen da:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{\Gamma_i^e}{h} + k_i c_i - \frac{v_{d,i}}{h} c_i + \frac{u}{a}(c_i^0 - c_i) \qquad (6.63)$$

non $\Gamma_i^e$, emisio-fluxua baita, eta $R_i$ ordezkatu egin da $k_i c_i$-ren bidez, non $k_i$, i-ren erreakzioaren pseudolehen ordenako prozesuaren abiadura-konstantea baita (edo i-ren erreakzioen pseudolehen ordenakoen konstanteen batura, hainbat erreakzio daudenean). Egoera estazionarioan, i kontaminatzailearen metatze-abiadura partzela atmosferikoan, kontaminatzaile hori $\Gamma_i^e$ fluxuarekin emititu bada, berdindu egiten da kontaminatzailea desagertzeko dauden hiru prozesuekin: erreakzio kimikoa, jalkitzea eta adbekzioa. $a/u$ zatidurak denbora-unitateak ditu eta i kontaminatzaile *inerte*aren egonaldi-denbora, kutxan, izango litzateke, eta jalkitze-abiadura eskasarekin (edo nuluarekin), denbora hori izango litzateke kutxa i kontaminatzailetik garbitzeko beharko litzatekeen denbora. Modelo hori eulertarra litzateke, i kontaminatzailearen kontzentrazioa kutxaren puntu guztietan berdina dela suposatzen duena, baina ez diruri hori errealista denik, zeren eta, noski, haren kontzentrazioa maximoa izango da emisio-iturrietatik hurbil eta txikiagoa izango da haietatik urruntzen den heinean. Desabantaila hori gaindi daiteke baldin eta, goiko kutxa hori hartu beharrean, beste kutxa askoz txikiago bat hartzen bada, eta horren barruan i-ren kontzentrazioa praktikan konstantea dela kontsidera daiteke, eta kutxa hori haizeak arrastatuta mugitzen dela. Orduan zelularen modelo lagrangearra agertzen da, non suposatzen baita ez dagoela kontzentrazioaren aldakuntza horizontalik. Haizearen noranzkoa jakinik, ezaguna da kutxaren posizioa, eta jakin daitezke, halaber, dagozkion emisio-fluxuak, eta orain denboraren (posizioaren) funtzio izango dira. Ekuazio diferentziala aurrekoaren antzekoa izango da, baina orain adbekzioaren gaia desagertu egiten da:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{\Gamma_i^e}{h} + k_i c_i - \frac{v_{d,i}}{h} c_i \qquad (6.64)$$

Aurreko ekuazioen integrazioak ondoko honetara eramaten du:

$$c_i(t) = \frac{A}{B} + \left[ c_i(0) - \frac{A}{B} \right] e^{-B} \qquad (6.65)$$

eta $A$ eta $B$ konstanteen balioak hauek dira:

Eulertarra: $$A = \frac{\Gamma_i^e}{h} + \frac{c_i^0}{a/u} \quad ; \quad B = k_i + \frac{v_{d,i}}{h} + \frac{u}{a} \qquad (6.66)$$

Lagrangearra: $A = \frac{\Gamma_i^e}{h}$ ; $B = k_i + \frac{v_{d,i}}{h}$ (6.67)

***6.2. adibidea***

**Ebaluatu 20 × 20 km-ko dimentsioak dituen hiri bateko airearen $c_{SO2}$-ren bilakaera, denboran zehar (modelo eulertarra), eta hiria trebesatzen duen aire-masa batena (modelo lagrangearra), 10 km·h$^{-1}$-eko abiadura duen haize batek arrastatua. $SO_2$-aren emisio-fluxua 3 mg·m$^{-2}$·h$^{-1}$ da eta OH erradikalekin % 2·h$^{-1}$-eko abiadurarekin erreakzionatzen du. Jalkitze-abiadura (ikus 5.7. taula), $v_{d,SO2}$ = 0,7 cm·s$^{-1}$ da eta nahaste-geruzaren altuera, h = 700 m da. Hondoko kontzentrazioa (hiriaren landa-kanpoaldean) 2 μg·m$^{-3}$ da**.

(6.65)-en aplikazioa egiteko, A-k eta B-k ezagunak izan behar dute, eta (6.66) eta (6.67)-ren arabera, balio hauek hartzen dituzte, suposatuz kontzentrazioa denbora zero denean eta hondoko kontzentrazioa bat datozela:

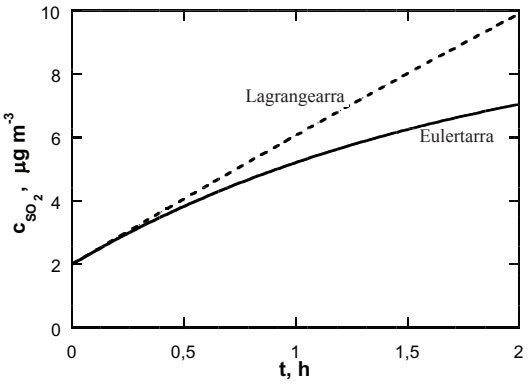
Euler: $$A = \frac{3\text{x}10^3\,\mu\text{g}\,\text{m}^{-2}\,\text{h}^{-1}}{700\,\text{m}} + \frac{2\,\mu\text{g}\,\text{m}^{-3}}{20\text{x}10^3\,\text{m}/10\text{x}10^3\,\text{m}\,\text{h}^{-1}} = 5{,}29\,\mu\text{g}\,\text{m}^{-3}\,\text{h}^{-1}$$

$$B = 0{,}02\,\text{h}^{-1} + \frac{0{,}7\text{x}10^{-2}\,\text{m}\,\text{s}^{-1}\text{x}\frac{3600\,\text{s}}{1\,\text{h}}}{700\,\text{m}} + \frac{10\text{x}10^3\,\text{m}\,\text{h}^{-1}}{20\text{x}10^3\,\text{m}} = 0{,}556\,\text{h}^{-1}$$

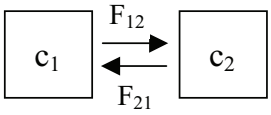
Lagrange: $$A = \frac{3\text{x}10^3\,\mu\text{g}\,\text{m}^{-2}\,\text{h}^{-1}}{700\,\text{m}} = 4{,}29\,\mu\text{g}\,\text{m}^{-3}\,\text{h}^{-1}$$

$$B = 0{,}02\,\text{h}^{-1} + \frac{0{,}7\text{x}10^{-2}\,\text{m}\,\text{s}^{-1}\text{x}\frac{3600\,\text{s}}{1\,\text{h}}}{700\,\text{m}} = 0{,}056\,\text{h}^{-1}$$

Ondoko figuran ematen da nola aldatzen den $SO_2$-aren kontzentrazioa denborarekin:




Kutxa bakarreko modeloa oso sinplea da atmosferako espezieen bilakaera kimikoa deskribatzeko, eta horrelakoa da, halaber, garraioaren gaia tratatzeko erabili den sinplifikazio drastikoa, i-a kutxan sartzen baita soilik haizearen noranzkoarekin normala den gainazalean zehar. Kutxa bakarraren ereduaren ondoko hurrengo urratsa, interesa duen atmosferako partzela deskribatzea litzateke, baina *N* kutxen multzo bat erabiliz, eta haien artean materia-trukea egonik. Masa-balantzea, kutxa bakoitzean, (6.62) emanda etorriko da, edo antzeko ekuazio baten bidez, non garraioaren gaia era errealistago batean adierazten den. Orduan *N* ekuazio diferentzialen sistema bat izango da, ez-independenteak, haien artean akoplatuak, zeren eta garraio-termino gurutzatuak agertuko baitira, ondo uler daitekeen moduan hurrengo eskema behatuz, non bi kutxako sistema batean 1 kutxatik 2 kutxara materiaren transferentzia agertzen baita, eta alderantziz:




Ildo horretan daude 6.11. irudiko D-1 modeloak, atmosferako espezieen banaketa bertikala ebaluatzeko diseinatu direnak. Modelo horietan suposatu egiten da ez dagoela kontzentrazioaren aldaketarik geruza horizontaletan, baina onartzen da geruzen arteko garraioa. Errealitatean, 2. kapituluan, §2.11an, eta zehatzago (2.33) ekuazioan, erakutsi zen nola aldatzen den kontaminatzaile baten nahaste-erlazioa denborarekin eta altuerarekin, eskala-altuerak, *H*, eta gradiente adiabatikoak, $\frac{\partial T}{\partial z}$, definitutako baldintza meteorologikoetan, haizeen gabezian, eta hori estratosferako baldintzetara aplikagarria izan daiteke. Egoera horietan, i kontaminatzailearen molekulen goranzko mugimenduaren arrazoia (garraioa), dispertsio konbektiboa eta

kontzentrazio-gradiente batek sortutako dispertsio molekularrak dira, eta difusio-koefizientearen bidez kuantifikatua. Erreakzio kimikoen presentzian ($R_i$) eta i-a eliminatzeko beste prozesuen presentzian, hala nola jalkitzea ($D_i^e$), (2.23)-an prozesu horiek sartu egin behar dira, eta ekuazioa honela geratzen da:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = D_i\left[\frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} - \frac{1}{H}\frac{\partial x_i}{\partial z} - \frac{1}{T}\frac{\partial x_i}{\partial z}\frac{\partial T}{\partial z}\right] + \frac{(R_i - D_i^e)}{N} \qquad (6.68)$$

*iii) Garraio turbulentua*

Troposferan, bere garaian aipatu zen moduan, garraioa turbulentua da, eta garraio bertikala gertatzen da zurrunbiloen bidezko difusioaren mekanismoaz. 1. kapituluan eta §2.11an erakutsi zen nola atmosferako geruzen arteko dentsitate-diferentziak airearen mugimenduak sortzen zituen. Atmosferaren ezegonkortasunaren baldintzetan, ohiko fluxu erregularra (laminarra) irregular bilakatzen da (turbulentua), eta fluxuaren aldaketa hau gertatzen da Reynolds-en zenbakia 1.000 eta 10.000 artekoa denean. Atmosferako partzela batean, A puntuan kokatutako gainazal horizontal unitatea, denbora-unitatean, zeharkatzen duen i kontaminatzailearen kantitatea (fluxua), honela adieraziko da: $\Gamma_i = c_i w$, non $c_i$, i-ren kontzentrazioa baita, eta $w$, airearen abiadura bertikala, A puntuan. Baldin $c_i$ eta $w$ neurtzen badira, $\Gamma_i$ kalkulatu ahal izango da. Hala ere, erregimena turbulentua denean, $c_i$-ren eta $w$-ren balioek fluktuatzen dute, denborarekin zoriz aldatzen dira, 6.12. irudian eskematikoki erakusten den moduan. Ondorioz, $\Gamma_i$ ere aldatu egingo da; horregatik, balio instantaneo aleatorioak erabili beharrean, batez besteko balioak erabili behar dira: $\overline{\Gamma_i} = \overline{c_i w}$, denbora-tarte determinatu batean definituak. Baldin $c_i$-ren balioak adierazteko batez besteko osagaiaren eta osagai fluktuatzailearen batura erabiltzen bada:

$$c_i(t) = \overline{c} + c'(t)\ ,\ w(t) = \overline{w} + w'(t)$$

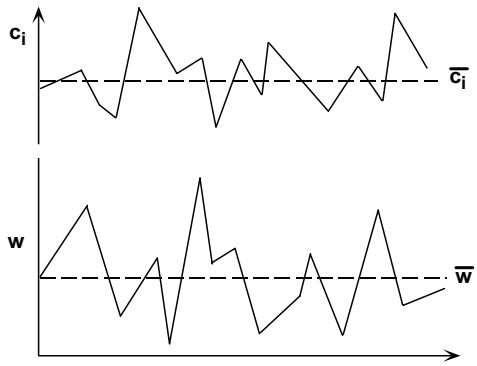
eta horiek fluxua definitzen duen adierazpidean ordezkatzen badira, zera lortzen da:

$$\overline{\Gamma_i} = \overline{c_i}\,\overline{w} + \overline{c_i'}\,\overline{w'} \qquad (6.69)$$

Bigarren ataleko lehen terminoa, batez besteko adbekzio-fluxua da, batez besteko haizeak, $\overline{w}$, eraginda. Bigarren batugaia, fluxu turbulentua da, zeinak troposferan adbekzio-fluxua gainditzen baitu, eta bera da garraio bertikalaren abiadurak nagusiki determinatzen dituena. Bere garaian erakutsi zen moduan, Fick-en legeek gobernatzen dute difusio molekularra:

$$\Gamma_i = -D_i\frac{\partial N_i}{\partial z} \qquad (2.29)$$

$$\frac{\partial N_i}{\partial z} = D_i\frac{\partial^2 N_i}{\partial z^2} \qquad (2.30)$$




**6.12. irudia. i kontaminatzailearen kontzentrazioaren eta haizearen abiaduraren neurketak, A puntu batean (Jacob, 1999), egokitua.**

eta, nahiz eta difusio molekularrak ia parterik ez duen hartzen garraio turbulentuan, zurrunbiloek eragindako dispertsio-prozesuek difusio molekularren antza dute, funtzionalitate analogoak dituzte, eta horrela, Fick-en lehen legearen antzeko ekuazioa era honetan adierazten da:

$$\overline{\Gamma_i} = -K_i^z \frac{\partial \overline{N_i}}{\partial z} \qquad (6.70)$$

non $\overline{\Gamma_i}$, fluxu turbulentua baita, $\overline{N_i}$, i-ren batez besteko kontzentrazioa emandako denbora-tarte batean, eta $K_i^z$, difusio turbulentuaren koefizientea, $z$ noranzkoan, eta izaera enpirikoa duena. Zorionez, $K_i^z$,-ren balioak ez dira asko aldatzen espezie batetik bestera, eta, horregatik, hemendik aurrera, i azpiindizea omititu egingo da, eta haren ordez, $x$, $y$ edo $z$ jarriko da, kontsideratzen den espazioko direkzioaren arabera. $K_z$-ren balioak hauen araberakoak dira: gainazalaren zimurtasunaren, haizearen abiaduraren, $H$ eskala-altueraren, eta gradiente adiabatikoaren araberakoak, eta $10^2$-$10^5$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ artean daude atmosfera egonkor batean, $10^4$-$10^6$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ artean atmosfera neutro batean, eta $10^5$-$10^7$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ artean atmosfera ezegonkor batean. Balio horiek erkatu egiten dira espezie atmosferiko batzuen ($O_2$, $N_2$, $CO_2$) difusio-koefizienteen balioekin, 25 °C-an, $10^{-1}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ ordenakoak direnak; horrek azaltzen du zergatik difusio molekularrak hain gutxi kontribuitzen duen garraio atmosferikoan. i substantzia baten kontzentrazioaren distribuzioak, denboran zehar, distribuzio-funtzio gausstar bati segitzen dio, eta distribuzioaren zabalera, σ, erlazionatuta dago —difusio molekularrarentzat Einstein-Smoluchowski ekuazioaren antzera— i-k, $\Delta t$ denbora-tartean, egiten duen distantziarekin:

$$\sigma^2 = \left(\overline{\Delta z}\right)^2 = 2K_z \Delta t \qquad (6.71)$$

Ekuazio horrek, berriro, distantziak eta denbora erlazionatzen ditu, 6.10. irudiaren analogian. Atmosfera neutro baten $K_z$-ren balioa $10^5$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ ordenakoa bada,

kontaminatzaile batek gainazaletik troposfera librera igotzeko beharko duen denbora (muga-geruzaren lodierak, egunez, 1-2 km; txikiagoak gauez), 1-2 egun izango da, eta tropopausara (15 km) igotzeko, 2-3 hilabete.

(6.68) ekuaziora itzuliz, zeinak kontaminatzaile baten kontzentrazioaren (nahastearen erlazioa) bilakaera altuerarekin eta denborarekin adierazten baitzuen, eta non garraioa dispertsio konbektiboaren eta molekularraren kausaz gertatzen zen, ekuazioa baliozkoa da garraio turbulentuaren kasurako, baldin eta, difusio molekularraren koefizientearen ordez, zurrunbiloek eragindako difusio bertikalaren koefiziente fenomenologikoa erabiltzen bada:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = K_z\left[\frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} - \frac{1}{H}\frac{\partial x_i}{\partial z} - \frac{1}{T}\frac{\partial x_i}{\partial z}\frac{\partial T}{\partial z}\right] + \frac{(R_i - D_i^e)}{N} \qquad (6.72)$$

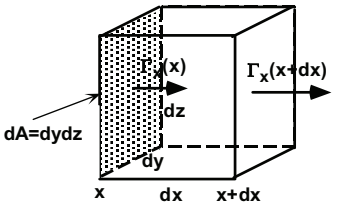
eta horren integrazioak ahalbidetuko du i espeziearen kontzentrazioaren aldakuntza denborarekin, $z$ altueran kokatutako geruzan. Kasu hauetan oso kontuan hartu behar da kutxen (edo zelulen) $h$ lodiera, gainazalaren hurbilean dauden zelulak baino meheagoak baitira, zeren eta orduan intentsuagoak baitira emisio-, erreakzio- eta jalkitze-abiadurak; eta lodiagoak baitira gainazaletik urrunago daudenak, non aipatutako prozesuen abiadurak moteldu egin baitira.

*iv) D-3 modeloak*

Atmosferako hiru dimentsioko garraio kimikoaren sistemetan, abiapuntuko ekuazioa, kontinuitate-ekuazioa deitzen da, (6.62) ekuazioaren forma orokorra, honela adieraz daitekeena:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla.(Uc_i) = R_i(c_1, c_2, ..., c_N) + E_i - D_i^e \qquad (6.73)$$

eta ekuazio horrek finkatzen ditu presente dauden $N$ espezieetatik bakoitzaren, i-aren, kontzentrazioa, $X(x, y, z)$-n kokaturiko bolumen-elementuan eta non $U(u, v, w)$ haizearen abiadura-bektorea baita, eta $R_i$, $E_i$ eta $D_i^e$, (6.62) ekuazioan sartu ziren prozesuen abiadurak. (6.73)-ren dedukziorako, kontsideratu X puntuan kokatutako bolumen-elementu bat, d$x$d$y$d$z$ dimentsioa duena, 6.13. irudian erakusten denaren modukoa. i espeziearen kontzentrazioa, bolumen-elementuaren barruan, denborarekin soilik aldatu ahal izango da ondoko hauen kausaz:




**6.13. irudia. d$x$d$y$d$z$ bolumena duen kutxaren irudikapen eskematikoa.**

1.- i-ren garraioa, eta horrek ekarriko ditu i-ren sarrera eta irteera. Garraioa definitzeko, fluxuaren bektorea dago: $\Gamma(\Gamma_x, \Gamma_y, \Gamma_z)$, eta horrek, $x$ noranzkoan eta denbora-unitatean, i-ren sarrera bat eragingo du irudiaren gainazal gerizatuan zehar, eta haren balioa $\Gamma_x(x)dydz$ izango da; eta i-ren irteera bat, $\Gamma_x(x + dx)dydz$ baliokoa. Horrela, i-ren kontzentrazioan aldaketa bat gertatuko da

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\Gamma_x(x)dydz - \Gamma_x(x+dx)dy}{dxdydz} = -\frac{\partial \Gamma_x}{\partial x}$$

eta $y$ eta $z$ noranzkoetan, dagozkien aldaketak: $-\frac{\partial \Gamma_y}{\partial y}$ eta $-\frac{\partial \Gamma_z}{\partial z}$ .

2.- i-ren formazioa, erreakzio kimikoen bidez, abiadurak: $R_i(c_1, c_2, \ldots c_N)$.

3.- i-ren emisioa, bolumen-elementuan kokatuta dauden iturrietatik, abiadura, $E_i(x, y, z, t)$.

4.- i-ren desagerpena, jalkitzez, abiadura $D_i^e(x, y, z, t)$.

Kontzentrazioaren aldaketa globala, denborarekin, eta bolumen-elementuan, zera izango da:

$$\frac{\partial \mathrm{c_i}}{\partial \mathrm{t}} = -\frac{\partial \Gamma_\mathrm{x}}{\partial \mathrm{x}} - \frac{\partial \Gamma_\mathrm{y}}{\partial \mathrm{y}} - \frac{\partial \Gamma_\mathrm{z}}{\partial \mathrm{z}} + \mathrm{R_i} + \mathrm{E_i} + \mathrm{D_i^e} = -\nabla.\Gamma + \mathrm{R_i} + \mathrm{E_i} + \mathrm{D_i^e}$$

eta fluxu-bektorea, abiadura-bektorearekin erlazionatzen bada:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial \Gamma_x}{\partial x} - \frac{\partial \Gamma_y}{\partial y} - \frac{\partial \Gamma_z}{\partial z} + R_i + E_i + D_i^e = -\nabla.(Uc_i) + R_i + E_i + D_i^e$$

eta ekuazio hori bat dator (6.73) ekuazioarekin. Baldin garraioari dagokion terminoa kontribuzio adbektiboaren eta turbulentuaren bidez adierazten bada, azkenean *difusio atmosferikoaren ekuazio eulertarra* lortzen da:

$$\frac{\partial \mathrm{c_i}}{\partial \mathrm{t}} + \mathrm{u}\frac{\partial \mathrm{c_i}}{\partial \mathrm{x}} + \mathrm{v}\frac{\partial \mathrm{c_i}}{\partial \mathrm{y}} + \mathrm{w}\frac{\partial \mathrm{c_i}}{\partial \mathrm{z}} = \frac{\partial}{\partial x}\left(K_x \frac{\partial c_i}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(K_y \frac{\partial c_i}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K_z \frac{\partial c_i}{\partial z}\right) + R_i + E_i - D_i^e \quad (6.74)$$

(6.74) ekuazioaren ebazpena numerikoki egiten da, banaka ebatziz adbekzioaren terminoa, turbulentziaren terminoa eta termino kimikoa (honek erreakzioa, emisioa eta jalkitzea barneratzen ditu), horretarako $\Delta t$ denbora-tarteetan zehar integrazioa

eginez. Horretarako adbekzio-operadorea, A, turbulentzia-operadorea, T, eta operadore kimikoa, Q, erabiltzen dira; adibide moduan, adbekzio-operadorea honela formulatzen da:

$$A\,c_i(X,t_0) = c_i(X,t_0) + \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} \left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_{adv} dt \qquad (6.75)$$

Hiru operadore horiek sekuentzialki aplikatzen dira, eta hau lortzen da:

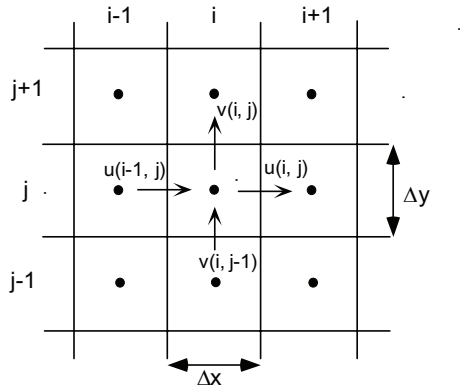
$$c_i(X,t+\Delta t) = QTAc_i(X,t) \qquad (6.76)$$

Operadore bakoitzaren integrazioa egiteko, domeinu espaziala sare hirudimentsional batean zatika daiteke, 6.14. irudian bi dimentsiotan adierazten den modukoa, non puntuek adierazten baitute zeintzuk diren sarearen puntuak non kontzentrazioak kalkulatzen baitira; eta lerroek adierazten baitute zeintzuk diren sarearen mugak non garraioaren fluxuak kalkulatzen baitira. Horrela, $c_i$(X, $t$) funtzio jarraitua, beste funtzio diskretu batez, $c_i(i, j, k, t)$, ordezkatzen da, non $i$, $j$, $k$, sarearen elementuak definitzen dituzten indizeak baitira, 6.11. irudian egin zenaren era analogo batean. Adbekzioa kalkulatzeko sare diskretu batean hainbat algoritmo erabiltzen dira. Adibidez, algoritmo sinple algebraiko bat honela adieraz daiteke (Jacobs, 1999):

$$c_i(i,j,k,t+dt) = c_i(i,j,k,t) + [u(i-1,j,k,t)c_i(i-1,j,k,t) \text{ v } u(i,j,k,t)c_i(i,j,k,t)]\frac{\Delta t}{\Delta x} +$$

$$+ [v(i,j-1,k,t)c_i(i,j-1,k,t) - v(i,j,k,t)c_i(i,j,k,t)]\frac{\Delta t}{\Delta y} + [w(i,j,k-1,t)c_i(i,j,k-1,t) -$$

$$- w(i,j,k,t)c_i(i,j,k,t)]\frac{\Delta t}{\Delta z} \qquad (6.77)$$




**6.14. irudia. Kontinuitate-ekuazioaren transformazio diskretuaren eskema, bi dimentsiotan.**

Ebazpenaren kalitatea, kalkulurako erabili diren metodo numerikoetan egindako hurbilketen menpean dago, sarearen bereizmenaren menpean, erabili den denbora-tartearen menpean eta erabili diren garraio-modeloaren menpean eta modelo kimikoaren menpean. Zer esanik ez dago, garraio-metodo eta metodo kimiko apalak erabiltzen direnean, hala nola kutxa-modeloak, eta kontinuitate-ekuazio sinplea dutenak, hala nola (6.63)-an adierazitakoa, forma kontinuoaren integrazioa egingarria da, (6.65) moduko ebatziak lortuz.

*v) Hainbat puntu gehiago*

Ordenagailuen potentzia handiagoa egiten den heinean, atmosferako garraio kimikoaren modeloak erabiltzen dira hainbat fenomeno atmosferiko simulatzeko: hirietako kontaminazioa, euri azidoa, kimika globala, berotegi efektua... Horrela, hasierako modeloetan soilik sartzen ziren, modelo kimikoan, prozesu gaseoso homogeneoak; baina, gaur egun, modeloetan fase atmosferiko desberdinak sar daitezke, prozesuen sei talde nagusi simulatuz: meteorologikoak, garraiokoak, hodeietakoak, erradiatiboak, kimikoak fase gaseosoan, eta aerosoletan (Jacobson, 1999). Modelo bat garatzen denean, erabaki behar da ea simulazioan baztertu behar den talde bat edo gehiago, eta behatutako balioez ordezkatzen dira. Azken hori bereziki aplikagarria da prozesu meteorologikoetan. Modelo askotan, neurtutako datuetatik abiatuta, datu meteorologiko interpolatuak erabiltzen dira. Behaketa asko daudenean, interpolatutako eremu meteorologikoa jeneralki zehatzagoa da iragarritakoa baino. Antzera, modelo askok hodeien edo/eta aerosolen efektuak inoratzen dituzte, zeren eta, esaterako, lehenak ez dira ugariak udan eta besteak ez dira garrantzitsuak ingurumen aratzetan. Behin prozesuak erabakita, aldagaiak aukeratu egin behar dira, eta, esaterako, modeloa iragarpen meteorologikorakoa bada, bere barnean hartu beharko ditu, beste batzuen artean, tenperatura, airearen presioa eta dentsitatea, abiadura horizontala eta bertikala, hezetasun-maila, ur likidoaren edo/eta solidoaren kontzentrazioak, eta abar. Modeloak aerosolak kontuan hartzen baditu,

era honetako aldagaiak sartu beharko dira: partikulen kontzentrazioa, konposizioa eta tamainen distribuzioa.

Behin aldagaiak eta prozesuak definituta, hurrengo urratsa programaren diseinua da, kalkulua egiteko abiadura optimizatuz eta ordenagailuaren memoria zentralaren eskariak optimizatuz. Hurrengo lana, denbora-tarteak aukeratzea da, eta lortu nahi den prezisioaren menpean egongo da, eta, noski, ordenagailuaren denbora-eskakizunen menpe. 5 km × 5 km-ko sare horizontal batentzat, kalkulu dinamiko esplizituak egiteko denbora-tartea 5 s-koa da. 5° × 5°-ko sare global batentzat, 300 s-koa. Prozesu kimikoetan, denbora ekuazio-sistemen menpean dago, eta $10^{-4}$ s-tik 1.000 s-ra egon daiteke.

Hasierako baldintzen aukera kontuz egin behar da. Baldin eta kontzentrazioen eta baldintza meteorologikoen neurketa ugari badaude, datu hauek interpolatu egin behar dira simulazioa hasten den unean. Neurketak ez badira eskuragarri, atariko simulazioak egin behar dira, lortzen diren emaitzak hasierako baldintza multzo desberdinekin egiaztatzeko. Atmosferaren modelo gehienek behar dute, halaber, gainazalen muturreko baldintzak definitzea, eta, adibidez, modeloaren behe-gainazalean (zorua) eta goikoan abiadura bertikalak zero moduan hartzen dira, eta ondorioz nulua da aldagaien garraioa abiadura bertikalaren kausaz. Adierazi behar dira, bai, zorutik abiatutako bero- eta materia-fluxuak. Modelo askok behar dute, gainera, sarrera-datu moduan, esaterako, lur-eremuaren topografia, lurraren konposizioa eta hezetasuna, absortzioaren gurutze-sekzioak, aktibitate-koefizienteak... eta hori da zeren eta jalkitze-prozesuak lurzoruaren zimurtasunaren menpekoak baitira; gurutze-sekzioak behar dira prozesu fotokimikoen abiadurak ebaluatzeko, aktibitate-koefizienteak behar dira prozesu itzulgarriak egokiro simulatzeko. Amaitzeko, esan behar da modelo batean konfiantza jar daitekeela soilik haren iragarpenak eta landa-behaketak bat datozenean, eta hori ahalik eta posible diren parametro gehienekin eta ahalik eta posible diren toki gehienekin.

Euri azidoen formazioaren prozesuetara itzuliz, garatu diren modeloak askotarikoak dira. Batzuk kimikan espezializatu dira, eta oxidazio-bide desberdinen garrantzi erlatiboaren gainean argi asko eman dute, hala nola Warneck-en (1999) modeloa, jadanik era esplizituan 6.8. eta 6.9. irudian jarri dena, eta, beste batzuekin §6.6.vii-an iruzkindua. Azidoen formazioaren kimikaren kasu berezi bat, eta ingurugiroan izan ditzakeen ondorioengatik modeloen bidez oso aztertua izan dena, zentral termikoen ke-lumetan gertatzen dena da. Jadanik 1979an, Eltgroth-ek eta Hobbs-ek garatu zuten modelo bat (Eltgroth eta Hobbs, 1979), eta modelo hori ostean garatu diren modeloetan emendatu egin da, hala nola aerosolen kimika eta dinamika kontuan hartzen dituena (Karamchandani eta Seigneur, 1999), udako eta neguko emisio-baldintzak simulatuz, eta hondoko airearen konposizio desberdinak (kontaminatzaileen kontzentrazioak) simulatuz. Hewitt-ek (2001) kelumen kimikaren, eta haiek aztertzen dituzten modeloen, berrikuspen kritikoa egiten du.

Beste modelo batzuk espezializatu egin dira distantzia luzeko garraio- eta jalkitze-prozesuetan, horiek euri azidoen ezaugarriak baitira, eta hurrengo atal batean ikusiko direnak. Hala ere, eta klimaren gainean sulfato-aerosolek duten garrantzia kontuan hartuta (ikus §7.10), aurreko hamarkadan proiektuak ugaritu egin dira, batzuk indarrean daudenak, erkaketa egiteko eskala handiko modeloen artean, hala nola GM, COSAM, AEROCOM... GMI delakoa (Global Modeling Iniciative), NASAren MAP programaren parte da (Modeling Analysis and Prediction). GMIren ikerketek bermatzen dute 3-D kimika modularreko eta garraio-modeloetako azkenekoaren garapena eta integrazioa; aholkatzen dute inpaktu antropogenikoen gainean (hala nola aire-trafikoarenak); atmosferaren konposizioan aldaketa etorkizunen gainean eta kontaminatzaileen garraioak, distantzia handietara, duen paperaren gainean. COSAM izenekoa, nazioartean koordinatuta dagoena, sufrearen kimikara dedikatuta dago bereziki, eta hamaika modelok parte hartzen dute. Oraintsu, AEROCOM izenekoak (Aerosol Comparisons between Observations and Models), plataforma estandarizatu bat du aerosol multiosagaidunen gaineko modelo globalen ebaluazio zehaztua egiteko, eta (AEROCOM, 2012) erreferentzian topa daitezke proiektuaren zehaztasunak, loturak emisioen mapetara, protokoloak, emaitza interaktiboak... Faloona-ren (2009) lana, sufrearen prozesatzearen berrikuspen bat da, itsasoko muga-geruzan, eta modeloek daramaten ziurgabezien berrikuspen kritikoa.

## *6.11. BEHE-LAINO AZIDOAK*

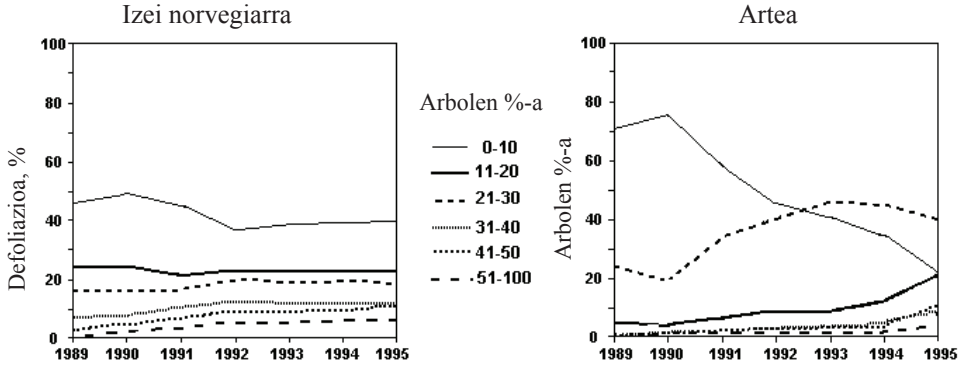
$H_2SO_4$ eta $HNO_3$ azidoen formaziora eta jalkitzera daramaten prozesuak behe-lainoetan ere gertatzen dira. Behe-lainoen eta hodeien arteko desberdintasun nagusia ur-edukia da. Behe-lainoetan, edukia 0,1 g $m^{-3}$-ren ordenakoa da, hodeietan dagoena baino magnitude-ordena bat gutxiagokoa. Ur-eduki txikiago horrek, behe-lainoa eratzen eta desagertzen denean gertatzen diren kondentsazio- eta baporizazio-prozesu erlatiboki bizkorrekin batera, behe-laino oso azidoa eraman dezake hiri inguruetan, pH-aren balioak 1,7 izateraino iritsi daitezkeelarik baldintza zehatz batzuen pean. Behe-lainoak ez dira soilik prezipitazioak baino azidoagoak, baizik eta haietan, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$ eta $NH_4^+$ moduko anioien eta katioien kontzentrazioak handiagoak dira. Behe-lainoak formatzen direnean, eta gero, desagertzen direnean, gertatzen diren ioien kontzentrazioen aldaketa tenporalak alde batetik, eta, bestetik, ioien kontzentrazio altuenak dituzten behe-lainoak gurma dentsoko (hots, partikulen kontzentrazio altuko) egun batzuen ostean gertatzeak zera iradokitzen du, behe-lainoen azidotasuna areagotzen duten prozesuak, aurrexistitzen diren aerosol-partikuletako uraren kondentsazio- eta baporizazio-prozesu errepikakorren ondorio direla. Aipatu den aspektu kimikoari aspektu meteorologikoak gehitu behar zaizkio, hala nola behe-lainoak neguan agertzen direla subsidentziazko inbertsio iraunkorrak gertatzen direnean; horiek, airearen haizeztapena eragotziz, zera ekartzen dute, kontaminatzaileak, eta haien oxidazioaren produktuak, airean eta behe-lainoaren tantatxoetan metatzea.

## *6.12. EFEKTU EKOLOGIKOAK*

Nahiz eta, bere garaian aipatu zen moduan, monografia honen helburuetako bat ez izan kontaminatzaileen presentziaren nahi ez diren ondorioen azterketa egitea, kasu honetan salbuespen bat egingo da, zeren euri, elur eta behe-laino azidoen ondorio kaltegarrien ebidentzia zabala baitago, eta ondorio horiek honela laburbil daitezke:

i) *Fitotoxizitate zuzena*

Erdialdeko Europako eta AEBko ekialdeko kostako oihanak kaltetuenak izan dira azidoen kontzentrazio gehiegizkoaren kausazko toxizitateagatik. Efektuak Alemanian behatu ziren 80etan, nabarmenagoak Oihan Beltzean eta Txekoslovakian, eta gero beste herri batzuetara hedatu zen, zuhaitzen defoliazioa erakarriz, eta murrizpenak haien bizitasunean. 6.15. irudian ematen da bi zuhaitz motaren andeatzea, 90eko hasierako urteetan, Europan. Gaur egun onartzen da, hala ere, aipatutako oihanen gaixotasunen azken arrazoia, atmosferako jalkitze globala dela, hots, euri azidoaren eta beste kontaminatzaile batzuen (esaterako, ozonoa, zeinaren efektuak landareen gainean §4.14. iv-n aipatu baitziren) eta aerosolen konbinazioa, edo zehatzago, haietan presente dauden osagai batzuk, hala nola azido trikloroazetikoa (Zetzsch, 2001), iraganean herbizida moduan erabilia, eta perkloroetilenoaren eta 1,1,1-trikloroetanoaren oxidazio atmosferikoaren produktua dena.




**6.15. irudia. Defoliazioaren aldaketa denboran zehar, izei norvegiarrean eta artean, Europan (Müller-Edzards *et al.*, 1997), egokitua.**

ii) *Fitotoxizitate ez-zuzena*

pH baxu batek lurzoruetako $Al^{3+}$ katioiak askatzen ditu, landareen gainean eta faunaren gainean jarraian aipatzen diren ondorio kaltegarriekin.

iii) *Lakuen azidifikazioa*

Kanadako eta Suediako milaka lakuk, eta, kopuru txikiago batean, Finlandiakoek, AEBkoek eta Bretainia Handikoek, euri azidoen ondorioz uren azidifikazioa

pairatu dute. Arazo hori ez da gertatzen kareharrizkoak diren eremuetan kokaturiko lakuetan, baizik eta kuartzoaren edo granitoaren gainean kokaturiko lakuetan, azken material horiek ez baitute $H^+$-ak neutralizatzeko ahalmenik. Laku azidifikatuek $Al^{3+}$-aren kontzentrazio altuak dauzkate, arroketatik lixibiatuta pH-aren balio baxuengatik. Uste da bai $Al^{3+}$-ak bai aziditateak berak direla lakuotako arrain gehienak ez bizirauteko arrazoia (batez ere arrainkumeak), zeren espezie gutxi baitira ugaltzen direnak pH << 5 denean.

Aziditatearekiko sentikorrak diren laku eta ibaietan, arrain kopurua gutxitzeaz gain, espezieen aniztasuna ere gutxitu egiten da. Zorionez, eta horren gainean bibliografia ugaria da, azken urteetan EMEP eskualdean (ikus 2.1. irudia) gertatu den kontaminatzaile azidoen emisio globalen gutxipenak ekarri du, ez bakarrik aipatutako lakuen pH-ak handitzea, baizik eta, eta hau garrantzitsuagoa da, degradazio biologikoaren prozesua iraultzea, haien aberastasun eta aniztasun biologikoak areagotuz, eta hori da ikusten dena, adibidez, Erresuma Batuko Cumbriako Lakuen Distrituan (Tipping *et al.,* 2001). Atlantikoaren beste aldean ere, emisio azidoen gutxipena islatu da AEBko iparraldean, altuera ertain eta altuetan (700 m-tik gora) kokatutako oihanen lurzoruetatik eta gainazaleko sistema akuatikoetatik drainatzen diren uretako aluminio monomeriko organikoaren eta ez-organikoaren kontzentrazioen gutxipenean, eta ziurta daiteke, aluminioaren gutxipenaren gaurko erritmoa mantentzen bada, haren maila, arrainentzako atalase toxikotik behera murriztuko dela hamar urte inguruan (Palmer eta Driscoll, 2002). Ordutik hona ugariak dira AEBko eskualde horretaz (Adirondack, New York-en iparraldean) egindako lanak, norabide bera iradokitzen dutenak (Driscoll *et al.,* 2007), (Lawrence *et al.,* 2011)..., eta adibide moduan, oraintsuko lan batek adierazten du ezen, sulfatoen jalkitzean 1991tik 2007ra gertatu den gutxipenaren kausaz (–1,04 meq/$m^2$·urte) eta nitratoenean ere, hauek neurri txikiago batean, lakuen uren ahalmen neutralizatzailea (buffer) handiagotu egin dela, laku azidoen kopurua 284tik (% 15,5), 152ra (% 8,3) gutxitu dela (Waller *et al.,* 2012).

iv) *Egituren eta ornamentazio-lanen korrosioa*

Lurzorua kareharrizkoa denean, euri azidoa honako oreka hauen bidez neutraliza daiteke:

$$CaCO_3\,(s) + H^+\,(aq) \rightarrow Ca^{+2} + HCO_3^-\,(aq) \qquad (6.78)$$

$$HCO_3^-\,(aq) + H^+\,(aq) \rightarrow H_2CO_3\,(aq) \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (6.79)$$

eta oreka horiek eskuinera desplazatuta daude $H^+$-aren soberakinagatik. Arroka, beraz, disolbatu egiten da, $CO_2$-a eta $Ca^{2+}$ askatuz, $H^+$ katioiak ordezkatzen dituena. Erreakzio horiek kareharrizko lurzoruetan kokaturiko lakuen azidifikazioa eragozten duten artean, aldi berean, kareharrizko eta marmolezko estatuen andeatzearen erantzuleak dira. Zehazki, eta Primerano eta kolaboratzaileek erakusten duten moduan, erregai likidoen eta solidoen errekuntza ez-osoaren kausaz emititzen diren

partikulek oxido metalikoak dituzte, ikatz erregabea eta aziditate altua. Horiek dira marmolezko eta beste material kalkareozko estatuak estaltzen dituen geruza belzkararen erantzuleak, eta material horien degradazioarena (sulfatazioa) ere. Ingurutik xurgatutako hezetasunak partikuletan dauden bisulfatoen eta ioi metaliko hidrolizagarrien erreakzioak aktibatu egiten ditu, eta material kalkareoaren izate basikoak aziditate hori neutralizatzeko joera du, eta horrekin aldaketak datoz. Funtsezko erreakzioa, harrizko materialen kaltzio karbonatoaren eta partikulen azido sulfurikoaren artean ematen da. Neutralizazio horren produktu naturalak kaltzio sulfatoa eta kaltzio banadatoa dira, erasotako gainazalaren kolorearen erantzuleak direnak:

$$VOSO_4 + H_2O \rightleftarrows VO(OH)SO_4 \quad (6.80)$$

$$VOSO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows VO(OH)_2 + H_2SO_4 \quad (6.81)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,Fe(OH)SO_4 + H_2SO_4 \quad (6.82)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O \rightleftarrows 2\,Fe(OH)_2HSO_4 + H_2SO_4 \quad (6.83)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \rightleftarrows 3\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2SO_4 \quad (6.84)$$

$$2\,HSO_4^- + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + SO_4^{2-} + H_2O + CO_2 \quad (6.85)$$

$$H_2SO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2 \quad (6.86)$$

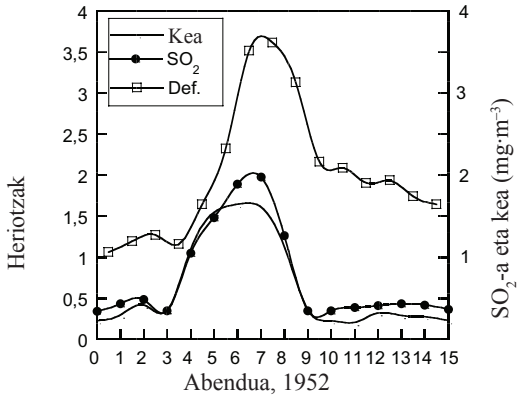
Hezetasunaren presentzian, sulfatoen aziditate hidrolitikoa aktibatzen da, eta (6.85) eta (6.86) erreakzioen kausaz, (6.80)-(6.84) orekak eskuinera desplazatzen dira, eta horrek materiala igeltsu bilakatzen du, $CaSO_4{\cdot}2H_2O$. Bihidrato horren eta partikuletan dagoen karbonoaren (ikatzaren) nahastea da kolore beltza ematen diena erasotako gainazalei (Primerano *et al.,* 2000). Izatez, eman den «karbono» hitzak ez du egoki deskribatzen hirietako monumentuak estaltzen dituen zolda belzkararen aerosol karbonazeoa. Bruselako, Dublineko, Erromako eta Sevillako monumentuetakoaren analisiak erakusten du askotariko konposatu organikoen nahaste oso konplexua dela: *n*-alkanoak, *n*-alkenoak, isoprenoide aziklikoak, gantz-azidoak, alifatiko dikarboxilikoak eta bentzeno karboxilikoak, alkilbentzenoak, HAPak, tiofenoak, furanoak, priridinak..., konposatu horiek guztiak diesel motorretako kedarrean dauden konposatuen antzekoak dira, eta horrek iradokitzen du monumentuen hurbilean dagoen trafikoa dela haien belztearen arrazoia (Hermosín eta Saiz-Jiménez, 2000).

$H^+$-aren presentziak, halaber, katioi metaliko batzuk disolbatzea erakartzen du, eta hori da egitura metalikoen, ekipo elektrikoen eta abarren hondatzearen arrazoia.

v) *Eraginak animaliengan eta gizakiarengan*

§4.15ean aipatu zen moduan, nahiz eta ez jakin zein kontaminatzailek eta zein kontzentraziok eragin zuten Londresko behe-lainoaren gertaera ospetsua 1952an, bai ebaluatu ziren haren ondorioak: gutxi gorabehera 4.000 hildako bost egunetan, 6.16.

irudian adierazten den moduan, non korrelazionatzen baitira heriotzen gaindikina eta $SO_2$-aren eta partikulen kontzentrazioen handitzea. Egile batzuen kalkuluen arabera, sulfato ioiaren kontzentrazioa 6 mM eta 23 mM artean egon zela estimatu da, askoz handiagoa Los Angelesko euri azidoen gertaeretako ohiko batezbestekoa baino, 2,5 mM-etan estimatzen dena, eta ospitaleak betetzen dituztenak arnasketa-arazoak dituzten pazienteekin.




**6.16. irudia. Korrelazioa, heriotzen eta $SO_2$-aren eta partikulen atmosferako kontzentrazioen artean, Londresko gertaeran (Kuylenstierna *et al.,* 2002), egokitua.**

Testuan zehar aipatu izan da ezen aerosolek, ozonoak, eta orain kontaminatzaile azidoek, hala nola $SO_2$-ak eta $NO_2$-ak, zorigaiztoko ondorioak ekartzen dituztela osasunarentzat. Hala ere, eta nahiz eta bibliografia ugaria egon kontaminatzaileen mailak eta morbilitatea eta hilkortasuna korrelazionatzen saiatzen direnak, aurreko irudiak erakusten duen bezala, zaila da, era uniboko eta preziso batean, era horretako korrelazioak finkatzea, eta horregatik testuan ez dira aipatu orain arte. Salbuespen gisan, eta adibide argitzaile moduan, adieraziko dira bi kontaminatzailek, $SO_2$-ak eta $NO_2$-ak, bi hiri frantsesetan, Rouen-en eta Nantes-en, eta 1990-1995 tartean, epe motzean eragin omen zituzten efektuak hilkortasun-tasetan. Eguneroko $SO_2$-aren kontzentrazioen kuartilen arteko tartea, 17,6-36,5 $mg \cdot m^{-3}$, asoziatzen da arnas hilkortasunaren % 8,2ren gehikuntzarekin, eta, bestalde, eguneroko $NO_2$-aren kontzentrazioaren kuartilen arteko tartea, 25,3-42,2 $mg \cdot m^{-3}$, asoziatzen da hilkortasun kardiobaskularraren % 6,1en gehikuntzarekin (Zeghnoun *et al.,* 2001).

## *6.13. GARRAIOA DISTANTZIA HANDIETARA*

Nahiz eta aurretik euri azidoen efektuak nabarituak izan, 70era arte ez zen haien kontzientziarik hartu, eta hori gertatu zen nagusiki bi eskualde erasan zituenean: AEBeko ipar-ekialdea eta Kanadako alboko eskualdeak, eta Europako iparraldeko nazioak, zehazki, herri eskandinaviarrak. 6.17. irudiko munduko mapak, 80ko

hamarkadaren bukaerakoa, erakusten du zona geografiko horien prezipitazioen aziditate apartekoa. Haren arrazoia identifikatu zen: sufre eta nitrogenoaren konposatu azidoen jalkitzea, eta konposatu horiek formatu ziren haien prekurtsoreen emisio-iturrietatik jalkitze-guneetarainoko garraioan. Emisio-iturriak ehunka eta milaka kilometrotara zeuden: lehen eskualdearen kasuan, hego-mendebaldeko eta erdi-mendebaleko estatuak, eta bigarren kasuan, Erresuma Batuan eta Erdialdeko Europan. Nitrogenoaren oxidoen eta $SO_2$-aren egonaldi-denboren ulermenak (zenbait ordu edo egun, noiz eta haizeek distantzia luzeetara eraman baititzateke, erresuma desberdinen mugen gaindi) eraman zuen, 1979ean, hitzarmen bat sinatzera: CRLTAP (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, Irismen Luzeko eta Mugen Gaindiko Aire Poluzioaren Hitzarmena), Nazio Batuen Europarako Batzorde Ekonomikoak (UNECE: United Nations Economic Commission for Europe) bultzatuta.

**6.17. irudia. Prezipitazioen aziditatea, maila globalean (Seinfeld eta Pandis, 1998).**

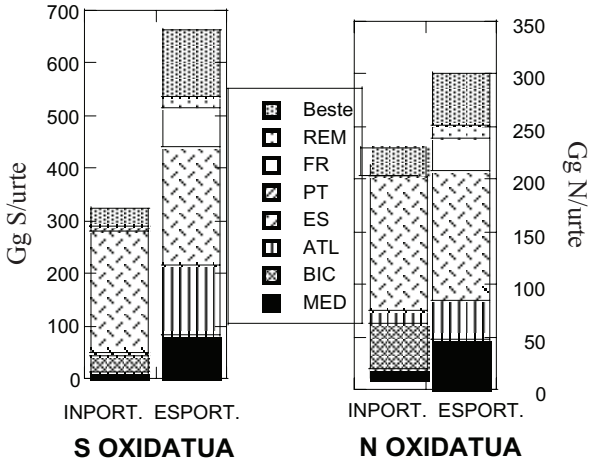
Hitzarmen horren barruan, hainbat protokolo sinatu dira:

1. 1985eko protokoloa, $SO_2$-aren emisioen edo haren mugaz gaindiko fluxuen murrizketaz, gutxienez % 30.
2. 1988ko protokoloa, nitrogenoaren oxidoen edo haien mugaz gaindiko fluxuen kontrolaz.
3. 1991ko protokoloa, KOLen emisioen kontrolaz edo haien mugaz gaindiko fluxuen kontrolaz.
4. 1994ko protokoloa, sufrearen emisioen murrizketa gehigarriez
5. 1998ko protokoloa, metal astunen gainean.

6. 1998ko protokoloa, kontaminatzaile organiko iraunkorren gainean.
7. 1999ko azaroan (Göteborg-eko protokoloa) adostu ziren 2010ean bete behar ziren $SO_2$-aren murrizketak (% 63); $NO_x$-arenak (% 41); KOLSMarenak (% 40), eta, lehen aldiz, $NH_3$-arenak (% 17), eta 100 oinarria, 1990 hartuta.
8. 2012ko maiatzean, Genevan negoziatu zen Göteborg-eko protokolo berri bat, non espezifikatzen baitira aipatutako kontaminatzaileen emisioen 2020rako murrizketen portzentajeak, eta kontaminatzaile gehigarri batenak, partikulak. Zehazki, eta EB 27a unitate moduan hartuta, murrizketek hauek izan behar dute: $SO_2$-aren emisioen % 52; $NO_x$-arenak, % 42; $NH_3$-arenak, % 6; KOLSMarenak, % 28; eta PM2,5-arenak, % 22 (hauen osagaietariko bat, ikatz beltza izanik), emisioen 100 oinarria, 2005eko emisioak hartuta.
9. 2001eko maiatzean, 12 KOLen debekua adostu zen (ikus §11.8).

Ikusten denez, aipatutako adostasunetatik lauk euri azidoa murriztea dute helburu. 2.1. irudian erakutsi zen moduan, EMEPeko nazioek (European Monitoring and Evaluation Programme) era nabarian murriztu dituzte haien emisioak EPEPeko eskualde hedatuan: 1990 eta 2010 artean, $SO_2$-arenak % 75; eta $NO_x$-arenak, % 36 (EMEP, 2012). Parentesi artean, ohartarazi behar da Göteborg-eko akordioa sinatu zuten EMEPeko nazioek 2010erako soberan bete zituztela hitzartutako emisioen balioak. Horrela, $SO_2$-arentzat sinatutako % 66, % 81era iritsi da; $NO_x$-arentzat sinatutako % 45, % 49 gainditu du; KOLSMentzat hitzartutako % 46, % 57ra iritsi da, eta amoniakoren % 14, % 37ra heldu da[12]. Nahiz eta sufrearen emisioen murrizpenak mugatu egin duen azidifikazioaren esposizioa, oraindik ugariak dira azido-soberakinen eta, batez ere, eutrofizazioaren eraginpean dauden Europako eskualdeak, 6.18. irudian erakusten den moduan, non ematen baitira sufrearen eta nitrogenoaren forma oxidatuen jalkitzeak, EMEP eskualdean eta 1998an; guztira 8,0 Tg S eta 9,8 Tg N izan ziren, eta haietatik % 58, lehen kasuan, eta % 45 bigarren kasuan, mugen gaindik egindako trukeetatik datoz. Mugen gaindiko Distantzia Luzeetarainoko Garraioaren efektuak ilustratzeko, 6.19. irudian ematen dira, adibide moduan, sufrearen eta nitrogenoaren konposatu oxidatuen inportazioak eta esportazioak Espainian, nahiz eta, haren kokapen periferikoagatik, ez izan nabaria haren papera, Europako testuinguruan, konposatu horien truke handietan. Irudian, laburpenek zera adierazten dute: MED: Mediterraneo itsasoa; BIC: Muga- eta hasiera-baldintzak; ATL: Ipar Atlantikoa (salbu Ipar Itsasoa); ES: Espainia; PT: Portugal; FR: Frantzia; REM: Eskualde Lurtarrak (salbu Ipar Afrika).

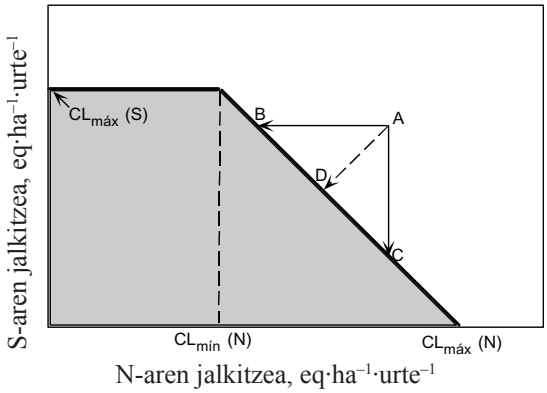
12. EMEPeko eskualde hedatuak, IX. ilustrazioan ikus daitekeenez, ez du bakarrik Europa estaltzen, baizik eta baita ere Ipar Afrikako eskualde batzuk, Islandia, Asiako Errusiaren atal handi bat, Kaukasoko eta Asia erdiko errepublikak, eta tartean sartzen diren itsasoak: Baltikoa, Mediterraneoa, Ipar Itsasoa, Itsaso Beltza eta Artikoaren eta Ipar Atlantikoaren parte batzuk.




**6.18. irudia. Espainiako S-aren eta N-aren forma oxidatuen inportazioak eta esportazioak, 1998an (Tarrasón *et al.,* 2000), egokitua.**

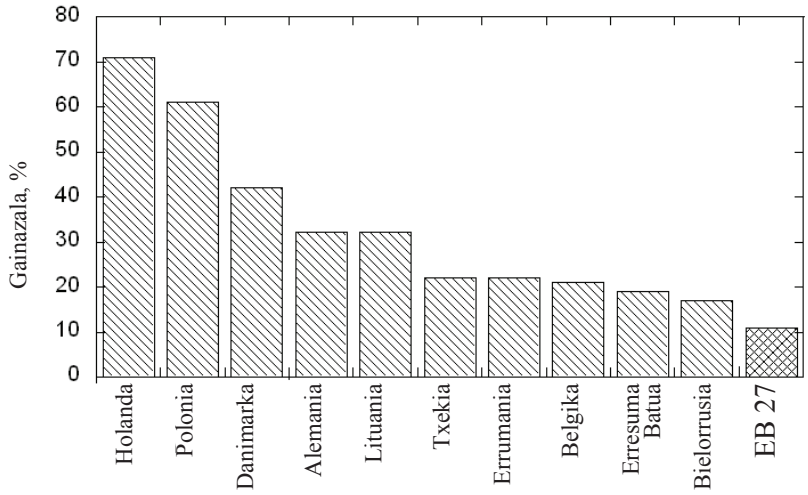
Aziditateak lurzoruen eta uren gainean eragindako efektuen kuantifikazioa egiteko, EB «Karga Kritikoak» izenekoak erabiltzen ari da. Kontzeptu horrek, printzipioz zientifikoa denak, garrantzi politiko eta ekonomiko handia hartu du: izatez, EBko Partamentuak 1998an ingurugiroaren politikaren helburutzat proposatu zuen 2015ean ez egotea Karga Kritikoen soberakinik Europako inongo tokitan (Reynolds eta Skeffington, 1999). Aurreko atalean adierazi zen moduan, euri azidoaren efektuak tokiko lurrazal motaren araberakoak dira. Batzuetan, protoien soberakina lurzoruak edo sistema akuatikoaren urak neutralizatzen du; beste batzuetan, ioiak mobilizatzen ditu, hala nola $Al^{3+}$-a, nahi ez diren ondorioekin. Aldakortasun hori adierazteko, ekosistema bakoitza funtzio trapezoidal batez karakterizatzen da, Aziditatearen Karga Kritikoa deitua, 6.20. irudian ematen diren hiru zenbakiek definitzen dute: S-aren karga kritiko maximoa ($CL_{max}$(S) eta nitrogenoaren karga kritiko maximo eta minimoa, $CL_{max}$(N) eta $CL_{min}$(N), hurrenez hurren. Kontzeptu horrek adierazten du aziditatearen ondorioak datozela, era bereizezin batean, sufrearen konposatu oxidatuetatik zein nitrogenoaren konposatu oxidatuetatik, zein $NH_4^+$-tik (lurzoruetan gertatzen diren erreakzio zenbaiten kausaz). Karga kritikoak adierazten du ekosistema batek jasan dezakeen konposatu azidifikatzaileen jalkitze maximoa, ekosistemaren egituran eta funtzioan ondorio kaltegarriak edukiko lituzketen alterazio kimikoak sortu gabe (Gregor *et al.,* 1996). Irudian ematen den eskualde iluneko {S(jalkia), N(jalkia)}-ren balioentzat ez da gertatzen ekosistemarentzat kaltegarria litzatekeen efekturik. Trapezoidetik kanpoko balioek Karga Kritikoak gainditu dituzte. Soberakina izan daiteke S-aren soberakinagatik, N-aren soberakinagatik, zein bien soberakinagatik. Puntu honen gainean kontsidera bitez irudiko A puntuak adierazten dituen kantitateak. N-aren jalkitzeak gutxitu egiten badira, nahiz eta S-arenak aldatu gabe mantendu, B puntua lortuko litzateke, non aziditate-soberakinik ez baitago; antzera, aziditate-soberakina eliminatu egin daiteke S-aren jalkitako kontzentrazioa

gutxituz, N-arena aldatu gabe: orain C puntua lortuko litzateke. Protokoloen negoziazio-efektuetarako, *Aziditate-soberakina* definitzen da (edo soberakin funtzioa): funtzio hori {S(jalkia)+N(jalkia)} murrizketen batura minimoa da, eta beharrezkoa da bide laburrenetik zehar puntu kritikora heltzeko (irudiko D puntua).




**6.19. irudia. Aziditatearen Karga Kritikoaren funtzioaren eskema.**

Azken ohar moduan, eta nahiz eta adierazi den moduan Europako emisio azidoak era nabarian murriztu diren, oraindik Europako nazio batzuen lurraldearen atal handi batek aziditate-soberakina pairatzen du, 6.20. irudian adierazten den moduan, Europako nazioen ekosistemetan 2010ean aziditate-soberakinaren eraginpean gainesponituak leudekeen gainazalak aurreikusten dira (Hetteling *et al.,* 2008). Oraintsuagoko datuek, aziditate-soberakinaren pean dagoen EB 27ren gainazalaren portzentajea % 9ra, 2010ean, gutxitu egin dute, portzentajea % 17 izan zen 2000n eta % 35, 1990ean (EMEP, 2012).




**6.20. irudia. 2010ean azidifikazio-arrisku handienean dauden Europako nazioen ekosistema naturalen gainazala, indarrean dagoen legislazioaren arabera (Hetteling *et al.,* 2008), egokitua.**

## *ERREFERENTZIAK*

AEROCOM (2012): <http://dataipsl.ipsl.jussieu.fr/AEROCOM/>.

Ayers, G. P.; Gillett, R. W.; Cainey, J. M. eta Dick, A. L. (1999): *J. Atmos. Chem.*, **33**, 299-319.

Atkinson, R. (2000): *Atmos. Environ.*, **34**, 2.063-2.101.

Berresheim, H.; Wine, P. H. eta Davis, D. D. (1995): in H. B. Singh (ed.), *Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere*, Van Nostrand Reinhold, New York, 251-307.

Boy, M.; Mogensen, D.; Smolander, S.; Zhou, L.; Nieminen, T.; Paasonen, P.; Plass-Dülmer, C.; Sipilä, M.; Petaja, T.; Mauldin, L.; Berreshein, H. eta Kulmala, M. (2012): *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **12**, 27.693-27.736.

Brasseur, G. P.; Orlando, J. J. eta Tyndall, G. S. (1999): *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press, New York.

Davies, J. A. eta Cox, R. A. (1998): Cox, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7.631-7.642.

Eltgroth, M. W. eta Hobbs, P. V. (1979): *Atmos. Environ.*, **12**, 953-975.

Exner, M.; Herrmann, H. eta Zellner, R. (1992): *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **96**, 470-477.

————, ———— eta ————, (1994): *J. Atmos. Chem.*, **18**, 359- 378.

Faloona, I. (2009): *Atmos. Environ*., **43**, 2.841-2.854.

Finlayson-Pitts, B. J. eta Pitts, J. N. Jr. (2000): *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego.

González, J.; Torrent-Sucarrat, M. eta Anglada, J. M. (2010): *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2.116-2.125.

Gratpanche, F. eta Sawerysyn, J-P. (1997): in M. Ammann eta R. Lorenzen (ed.), *PSI-Proc*, **97-02**, Paul Scherrer Institute, Villigen, Suitza, 27-28.

Grgic, I.; Poznic, M. eta Hudnik, V. (1997): in M. Ammann eta R. Lorenzen (ed.), *PSI-Proc*, **97-02**, Paul Scherrer Institute, Villigen, Suitza, 44-46.

Harris, E.; Sinha, B.; Foley, S.; Crowley, J. N.; Borrmann, S. eta Hoppe, P. (2012): *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 4.867-4.884.

Hatakeyama, S. eta Akimoto, H. (1994): *Res. Chem. Interm.*, **20**, 503-524.

Hazra, M. K. eta Sinha, A. (2011): *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 17.444-17.453.

Herrmann, H.; Ervens, B.; Jacobi, H.-W.; Wolke, R.; Nowacki, P. eta Zellner, R. (2000): *J. Atmos. Chem.*, **36**, 231-284.

Hewitt, C. N. (2001): *Atmos. Environ.*, **35**, 1.155-1.170.

(Hoffmann, M. R. eta Calvert, J. G. (1985): *Chemical Transformation Modules for Eulerian Acid Deposition Models. Volume 2, The Aqueous Phase Chemistry,* EPA/600/3-85/017. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park.

Ibusuki, T. eta Takeuchi, K. (1987): *Atmos. Environ.*, **21**, 1.555-1.560.

Ignatov, S. K.; Sennikov, P. G.; Razuvaev, A. G. eta Schrens, O. J. (2004): *J. Phys. Chem A*, **108**, 3.642-3.649.

Jacob, D. J. (1999): *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Princeton University Press, Princeton.

————————, (2000): *Atmos. Environ.*, **34**, 2.131-2.159.

Jacobson, M. Z. (1999): *Fundamentals of Atmospheric Modeling*, Cambridge University Press, Cambridge.

Kalberer, M.; Ammann, M.; Arens, F.; Gaggeler, H. W.; eta Baltensperger, U. (1999): *J. Geophys. Res.*, **104**, 13.825-13.832.

Karamchandani, P. eta Seigneur, C. (1999): *J.Air & Waste Manag. Ass.*, **49**, 175-181.

Koch, T. G.; Van der Berg, H. eta Rossi, M. J. (1999): *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2.697-2.694.

Kolb, C. E.; Jayne, J. T.; Worsnop, D. R. eta Davidovits, P. (1997): *Pure Appl. Chem.*, **69**, 959-968.

Lagrange, J.; Lagrange, P. eta Wenger, G. (1997): in M. Ammann eta R. Lorenzen (ed.), *PSI-Proc*, **97-02**, Paul Scherrer Institute, Villigen, Suitza, 53-56.

Larson, L. J.; Kuno, M. eta Tao, F. M. (2000): *J. Chem. Phys.*, **112**, 8.830-8.838.

Li, L.; Chen, Z. M.; Zhang, Y. H.; Li, J. L. eta Ding, J. (2006): *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 2.453-2.464.

Li, L.; Chen, Z. M.; Zhang, Y. H.; Zu, T.; Li, S.; Li, H. J.; Zhu, L. H. eta Xu, B.Y. (2007): *J. Geophys. Res., [Atmos]* **112**, D18301/1-D18301/13.

Lelieveld, J. eta Crutzen, P. J. (1991): *J. Atm. Chem.*, **12**, 229-267.

Littlejohn, D.; Wang, Y. eta Chang, S. G. (1993): *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2.162-2.167.

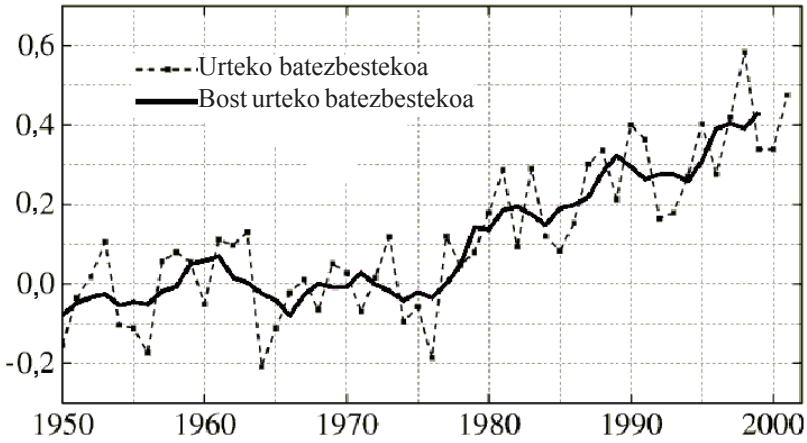
Loerting, T. eta Liedl, K. R. (2000): *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*., **97**, 8.874-8.878.
Lovejoy, E. R.; Hanson, D. R. eta Huey, L. G. (1996): *J. Phys. Chem.*, **100**, 19.911-19.916.
Manoj, S. V; Mishra, C. D.; Sharma, M.; Rani , A.; Jain, R.; Bansal, S. P. eta Gupta, K. (2000): *Atmos. Environ.*, **34**, 4.479-4.486.
Martín, L. R.; Hill, M. W.; Tai, A. F. eta Good, T. W. (1991): *J Geophys. Res.*, **96**, 3.085-3.097.
Martín, L. R. eta Hill, M. W. (1987): *Atmos. Environ.*, **21**, 2.267-2.270.
Mauldin III, R. L.; Berndt, T.; Sipilä, M.; Paasonen, P.; Petäjä, T.; Kim, S.; Kurtén, T.; Stratmann, F.; Kerminen, V.-M. eta Kulmala, M. (2012): *Nature*, **488**, 193-196.
Meijer, E. J. eta Sprik, M. (1998): *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2.893-2.898.
Müller-Edzards, C.; de Vries, W. eta Ersiman, J. W. (1997): *Ten years of monitoring forest conditions in Europe*, Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, Hanburgo.
Primerano, P.; Marino, G.; Di Pasquale, S.; Mavilia, L. eta Corigliano, F. (2000): *Atmos. Environ.*, **34**, 3.889-3.896.
Nie, M.-Y.; Gu, C.; Zhong, K.-L. eta Fang, Y.-J. (2012): *Energy & Fuels*, **26**, 5.590-5.595.
Radojevic, M. (1984): *Environ. Technol. Lett.*, **5**, 549-566.
Rao, X. eta Collett Jr., L. J. (1998): *J. Atmos. Chem.*, **30**, 273-289.
Reynolds, B. eta Skeffington, R. A. (1999): *Prog. Environ. Sci.*, **1**, 371-381.
Schurath, U. eta Naumann, K.H. (1998): *Pure Appl. Chem.*, **70**, 1.353-1.361.
Seinfeld, J. H. eta Pandis, S. N. (1998): *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
Solomon, S. (1999): *Rev. Geophys.*, **37**, 275-316.
Stockwell, W. R. eta Calvert, J. G. (1983): *Atmos.Environ.*, **17**, 2.231-2.235.
Takenaka, N.; Daimon, T.; Ueda, A.; Sato, K.; Kitano, M.; Bandow, H. eta Maeda, Y. (1998): *J. Atmos. Chem.*, **29**, 135-150.
Tarrasón, L.; Olendrzynski, K.; Posch, M.; Storen, E.; Bartnicki, J. eta Vestreng, V. (2000): "Transboundary acidification and eutrophication in the EMEP area in 1998", *Transboundary acidification and eutrophication in Europe*, EMEP Report 1/00, Norwegian Meteorological Institute, Research Report 101.
Torrent-Sucarrat, M. T.; González, J. S. eta Anglada, J. M. (2012): *J. Am. Chem. Soc*., **134**, 20.632-20.644.
Tursic, J.; Grgic, I. eta Bizjak, M. (2001): *Atmos. Environ.*, **35**, 97-104.
Tursic, J. eta Grgic, I. (2001): *Atmos. Environ.*, **35**, 3.897-3.904.
Warneck, P. (1999): *Phys. Chem.Chem.Phys.*, **1**, 5.471-5.483.
Warneck, P.; Mirabel, P.; Salmon, G. A.; van Eldik, R.; Vinckier, C.; Wannobius, K. J. eta Zetzsch, C. (1996): in P. Warneck (ed.), *Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere,* 2. bol., *Heterogeneous and Liquid Phase Processes*, Springer-Verlag, Berlin, 7-74.

# 7. Klimaren aldaketa eta berotegi-efektua

## *7.1. SARRERA*

2.1. taulan adierazi ziren ingurugiro-arazo handien artean, mende honetako klimaren aldaketa posiblea nabarmentzen da. Sarri entzuten da «berotegi-efektuak» planetaren klimaren gainean eragingo duela. Nahiz eta ez izan zuzena «berotegi-efektu» izendatzea aurreikusten den beroketa globala, hori esaten denean, lagunarteko hizkeran, zera ulertzen da, tenperaturak gradu batzuetan igoko direla tenperatura [$CO_2$]-aren eta beste «berotegi-gas»en gehikuntzaren kausaz. Argiago berba egiteko, IPCCren arabera (Intergovernmental Panel on Climate Change, Nazio Batuek babestutako lantaldea) «klimaren aldaketa» esaten denean, klimaren edozein aldaketa tenporalez ari da, bai aldakortasun naturalaren kausaz bai giza aktibitatearen kausaz gerta daitekeena; aldiz, UNFCCCren arabera (United Nations Framework Convention on Climate Change), klimaren aldaketa esaten denean, giza aktibitateak zuzenean eragindako aldaketa da, atmosferaren konposizioa aldatzean, eta horri aldakortasun naturala gehituko beharko litzaioke (IPCC, 2001).

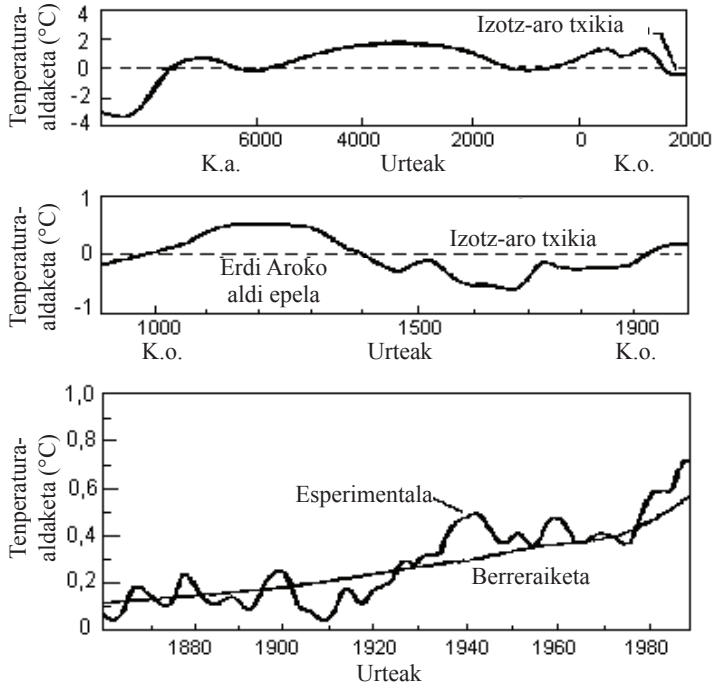
Noski, zientzialari askok sinesten dute beroketa global hau jadanik denbora luzea gertatzen ari dela, eta «beragatik azken 100 urteetako (1906-2000) tenperaturaren igoeraren tendentzia lineala gertatu dela, 0,74 °C-an kuantifikatua eta goi-latitude septentrionaletan nabariagoa dena, eta eskualde lehorrak bizkorrago berotu dira ozeanoak baino» (IPCC, 2007a). 7.1. irudian ematen dira tenperaturaren anomaliak, gainazaleko airean eta 1951-1980 tarteko batezbestearekiko (Hansen *et al.,* 2013), eta XII. ilustrazioaren b atalean datu eguneratuak ematen dira (Jones, 2013).




**7.1. irudia. Gainazaleko airearen batez besko tenperatura globala, 1951-2000 tartearekiko (Hansen *et al.*, 2002), egokitua.**

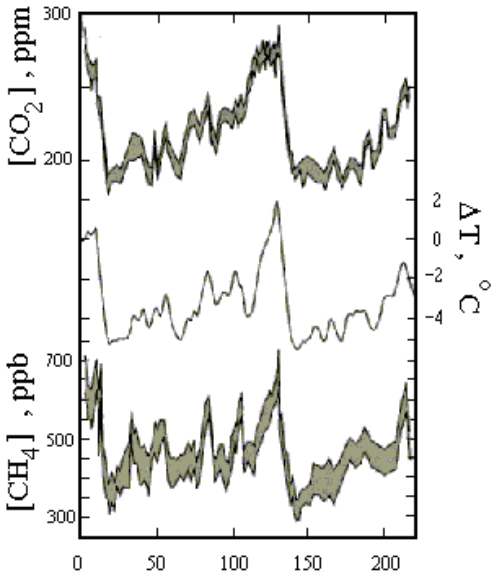
Tenperatura-aldaketak betidanik gertatu izan dira. Zehazki, 7.2. irudian ematen dira azken 11.000 urteetan izandako klimaren aldaketak, eta aldaketok, beraien garaian, garrantzi handia izan zuten. Adibidez, Erdi Aroko tenperatura leuneko aldiak ahalbidetu egin zien nabigatzaile bikingoei Islandiara iristea (930. urtea), non kolonia egonkor bat eraiki baitzuten, eta zeinetik Erik Gorria abiatu egin baitzen, eta Groenlandiara, heldu 982. urtean. Seguruenik Erik Gorria izan zen Lur Berdea izena jarri ziona Groenlandiari, zeren hori izan beharko baitzen, klimaren eztitasunagatik, Groenlandiaren eitea. Erik Gorriak hiru kolonia eraiki zituen Groenlandiako hego-kostaldean, eta, laborantzan oinarrituta, arrakastaz garatu ziren, 3.000 kolono eta haien familiak hartzeraino. XIV. mendean klimak okerrera egin zuen, izotza hegoalderantz hedatuz eta Islandiaren eta Groenlandiaren arteko nabigazioa eragotziz, azken hura mundutik isolatuta geratu zen. Nekazari-lanak eragozten zizkien izotzak isolatuta, goseak hurrengo urteetan kolonoak detxematu zituen, bizitik inor ez atera arte. Hori, klimaren aldaketaren kausaz gertatutako gizarte europar baten suntsipenaren adibidea da. Zer argitu nahi du pasadizo horrek? Bada, Erdi Aroan gertatutako tenperatura-gehikuntza horiek aldaketa positiboak izan ziren moduan, ematen du datorren menderako aurreikusten diren aldaketak ez direla horren atsegingarriak izango.

Puntu honetara iritsita, galdera bat: 7.1. irudiak iradokitzen duen gaur eguneko tenperaturaren igoera, zer da, klimaren aldakortasunaren kausaz gertatzen diren periodo epel horietako bat, ala UNFCCCek ulertzen duen «klimaren aldaketa» bati dagokio? Erantzun argi eta garbi bat ematea zaila den arren, industriaren eta nekazaritzaren iraultzak hasi zirenetik, era nabarmen batean gehitu dira zenbait gas atmosferikoren kontzentrazioak, zehazkiago, eta beste batzuen artean, $CO_2$-arena




**7.2. irudia. Azken 11.000 urteetako batez besteko tenperaturak (Baird, 1995), egokitua.**

eta $CH_4$-arena, planetaren energia-balantzea perturbatuz, 1. kapituluan esan zen moduan. $CO_2$-aren eta $CH_4$-aren kontzentrazioen aldaketek planetaren tenperaturaren gainean eragin dezaketela argi geratzen da 7.3. irudian, non korrelazio harrigarria behatzen den tenperaturaren eta $CO_2$-aren eta $CH_4$-aren kontzentrazioen artean, azken 200.000 urteetan. Irudi horretako informazioa Vostock-en, Antartikan, hartutako izotz-laginetatik lortu da (Jouzel *et al.,* 1993). Hay-ek eta bere kolaboratzaileek adierazten duten moduan, nahiz eta iraganeko klimak ezin diren erabili etorkizunean zer gertatuko den jakiteko, bai eman ditzaketela klima kontrolatzen duten faktore konplexuen gaineko zeharkako aztarnak (Hay *et al.,* 1997). Are gehiago, IPCCk adierazten duen moduan, XX. mendearen erditik hona behatu den tenperaturaren handiagotze globalaren zergatikoak zeri egozteko unean, «**oso probablea** da BEGen (berotegi-efektuko gasak) kontzentrazioen handiagotze antropogenikoen kausaz gertatzea hein handi batean» (IPCC, 2007a). Ñabardura garrantzitsua, kontuan hartuta aurretiko txostenetan BEG antropogenikoei egoztea soilik **probablea** zela esaten baitzen.




**7.3. irudia. Tenperaturaren eta $CO_2$-aren eta $CH_4$-aren kontzentrazioen aldakuntzak azken 240.000 urteetan (Jouzel *et al.,* 1993), egokitua.**

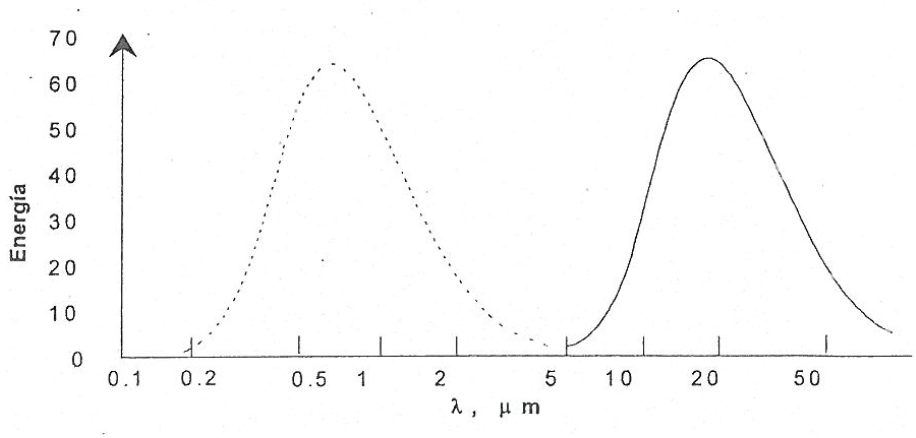
IPCCk bere laugarren ebaluazio-txostenean, Valentzian 2007an onartutakoa, egindako proiekzioen arabera, mende honen bukaeran planetaren batez besteko tenperatura 1,1 eta 4,5 °C artean areagotuko da, 1850-1899 urteetako batez-bestearekiko (IPCC, 2007a), aurreikusi diren egoera sozio-ekonomiko-energetikoen arabera. Horren ondorioz, ozeanoen maila 18 eta 59 cm artean igoko da, horri datxezkion arazoekin: nahikoa da pentsatzea Bangladesh moduko nazioetan, non populazioaren gehiengoa itsas mailaren gaineko 50 cm-ko altueretatik behera bizi baita.

Nahiz eta eredu klimatikoetan eta munduaren eskalan lan egiten duten zientzialariek berotegi efektutik eratorritako beroketa globalaren gainean egindako iragarpenetan konfiantza nahikoa izan, ezinezkoa egiten zaie lekuko eta eskualdeko klimaren aldaketak aurresatea, nahiz eta espero izatekoa izan, esaterako, Kanadan, neguak hain gogorrak ez izatea, eta nekazaritzari esleitutako lurren gainazala handiagotzea. Edozelan ere, baldin ereduak zuzenak badira, eta aurreikusi gabeko aldagairik ez bada agertzen, badirudi datozen hamarkadetan berotze global esanguratsua gertatuko dela. Beraz, garrantzitsua da berotze horretara daramatzaten faktoreak ulertzea, horrela, gerta daitezkeen katastrofe potentzialak ekidingo dituzten neurri zuzentzaileak hartu ahal izateko.

## *7.2. BEROTEGI-EFEKTUAREN MEKANISMOA*

*i) Orokortasunak*

Jadanik lehen kapituluan aztertu zen gure Planetaren energia-balantzea, 1.9. irudian argitu zena. Lurraren gainazala eta atmosfera epel mantentzen dira eguzkitiko erradiazioaren kausaz. Halaber, beste edozein gorputz berorekin gertatzen den moduan, Lurrak, bere aldetik, energia emititzen du, baina haren tenperatura 290 K ingurukoa denez, emititzen duen espektroa IRari dagokio, maximoa 15.000 nm inguruan egonik, 7.4. irudian adierazten den moduan.




**7.4. irudia. Eguzkiak eta Lurrak emitituriko uhin-luzeren distribuzioa: Eguzkiarena, puntuko lerroa, eta Lurrarena, lerro jarraitua.**

Bere tokian adierazi zen, baita ere, Lurrak emititzen duen erradiazio guztia ez dela kanpo-espaziora iristen, zeren parte bat $CO_2$-ak, $H_2O$-ak eta beste partikula atmosferikoek absorbatzen baitute, gero direkzio guztietara difunditua (berremititua) izateko. Zehazki, erdia, gutxi gorabehera, berriro Lurraren gainazalera itzultzen da, non berrabsorbatua baita, Lurra eta airea berriro berotuz. IR energia termikoaren birzuzentze-fenomeno hau da, hain zuzen, berotegi-efektua deitzen dena eta Lurraren batez besteko tenperatura 15 °C izatea eragiten duena, eta ez edukiko lukeen –18 °C-koa, atmosferaren osagaiek eragindako IR erradiazioaren difusiorik egon ez balitz.

*ii) IR-aren absortziorako baldintzak*

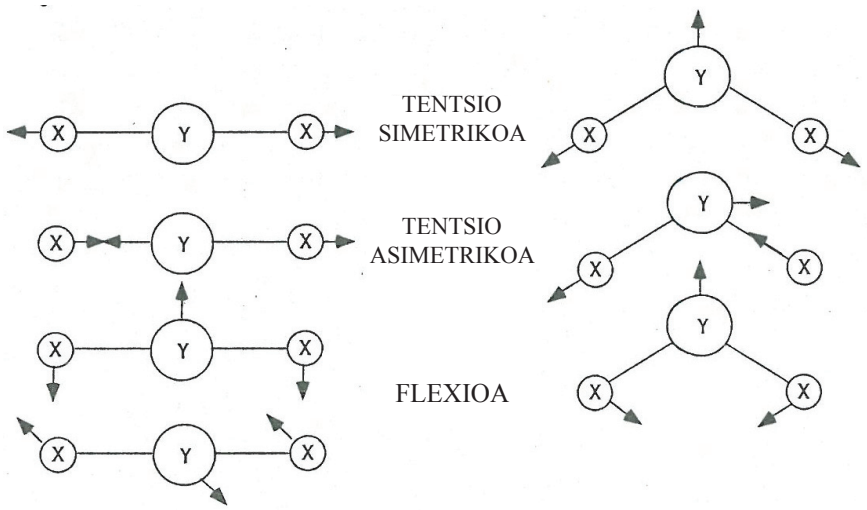
Jakina denez, IR erradiazioak trantsizio bibrazionalak eragin ditzake. Era berean, komeni da gogoratzea ezen molekula batek, erradiazioaren eremu elektromagnetikoarekin interakziona dezan, eduki behar duela, iragankorki edo denboratarte baterako behintzat, trantsizioaren momentu ez-nulu bat, $\mu_{fi} \neq 0$, non $\mu_{fi}$ honela definitzen baita:

$$\mu_{\mathbf{f}} = -e\int \Psi_{\mathrm{f}}^{*}\; r\; \Psi_{\mathrm{i}}\,\mathrm{d}\tau \qquad (7.1)$$

non $\Psi_{\mathrm{f}}$ eta $\Psi_{\mathrm{i}}$, bukaerako eta hasierako egoeren uhin-funtzioak baitira. Selekzio-arau orokor honek ondoko kasu partikularretan adierazten diren ondorioak ekartzen ditu. Trantsizio errotazionaletan, eta molekulek momentu dipolar iraunkorrik ez dutenean, $\mu_{\mathrm{fi}} = 0$ betetzen da, eta, ondorioz, soilik molekula polarrek pairatzen dituzte trantsizio errotazionalak erradiazioaren absortzioaren kausaz. Aldiz, momentu dipolar iraunkor nulua duten molekulek trantsizio bibrazionalak izan ditzakete baldin eta bibrazioan momentu dipolar iragankor bat sortzen bada. Konkretuki, bibrazioak aktiboak izango dira baldin bibrazio horietan momentu dipolarrean aldaketa bat gertatzen bada. Gogoratuz N atomo dituen molekula baten bibraziozko modu normalen kopurua 3 N – 5 dela molekula linealen kasuan, eta 3 N – 6 dela molekula ez-linealen kasuan, orduan, N = 2 denean, hots, molekula diatomikoa denean, soilik bibraziozko modu normal bakar bat egongo da. Molekula diatomiko hori homonuklearra denean ($O_2$, $N_2$), ez dago kargen asimetriarik, eta, bibrazioan zehar distantzia internuklearrak aldatzen diren arren, momentu dipolarrak nulu izaten jarraituko du. Atmosferaren bi osagai nagusiez ez dute, beraz, IR erradiaziorik absorbatzen. Atmosferaren hurrengo osagai nagusiak (ikusi 1.1. taula) $CO_2$-a eta $H_2O$-a dira, lehendabizikoa molekula lineala da, eta bigarrena angeluarra, ondoko irudian ematen diren bibraziozko modu normalak dituztenak.

$CO_2$-aren tentsio simetrikoaren bibrazioa aztertzen denean, ikusten da nola bibrazio horretan C–O distantzia interatomikoak aldatu egiten diren eta, aldi berean, bi momentu dipolarren magnitudea ere, baina bibrazioak irauten duen artean bitzuon baturak zero balioarekin jarraitzen du. Tentsio asimetrikoaren kasuan, aldiz, C–O distantzia bat murriztu egiten da, eta bestea handitu, bi momentu dipolarren balioak aldatuz, eta, garrantzitsuago dena, haien batura ere. Horregatik, bibraziozko lehen modu normala ez da aktiboa, eta bigarrena aktiboa da. Antzeko hausnarketa egin daiteke flexio simetrikoko eta asimetrikoko modu normalekin (7.5. irudia).

Horregatik, printzipioz, soilik molekula diatomiko heteronuklearrek eta soilik molekula poliatomikoen bibraziozko modu batzuek absorbatzen dute IR erradiazioa, eta orduan formatzen dira egoera bibrazional eszitatuak.

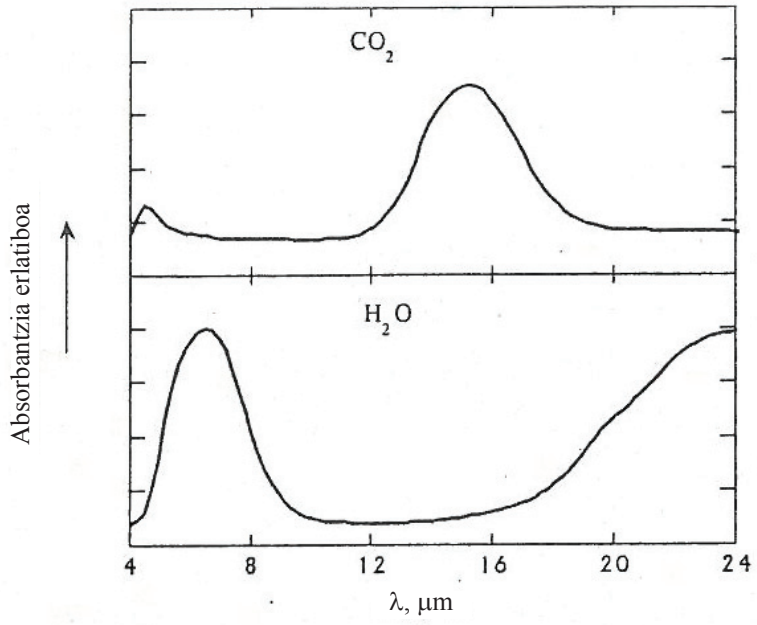



**7.5. irudia. Molekula linealen (3 N – 5) bibraziozko modu normalak eta molekula ez-linealen (3 N – 6) moduak, molekulok $X_2Y$ motakoak direnean.**

*iii) Berotegi-efektuan parte hartzen duten gasak*

Gasek berotegi-efektuan parte hartuko dute baldin haien bibrazio-errotazio trantsizioak bat badatoz Lurrak emitituriko IR erradiazioaren energiekin, hots, 7.4. irudian erakutsitako energiekin; hau da, gas horien bibrazio-errotaziozko absortzio-espektroak kokatuta egongo dira Lurrak emitituriko IR erradiazioaren eskualde espektralean. 7.6. irudian azaltzen dira $CO_2$-aren eta $H_2O(g)$-aren absortzio-espektroak, hau da, IRan ez-aktiboak diren $N_2$-aren eta $O_2$-aren ondoren, atmosferaren osagai nagusien espektroak. Atmosferan hurrengo gas ez-noble ugariena $CH_4$-a da. C–H loturaren tentsiozko bibrazioak IR lurtarraren eskualdetik kanpo geratzen dira, baina ez da horrela gertatzen HCH angeluaren flexiozko bibrazioekin, absortzioaren maximoa 7,7 μm-tan dutena, hau da, IR erradiazio lurtarraren hastapenean, eta horregatik berotegi-efektuaren gainean eragiten duen beste gas bat da. Atmosfera ez-kontaminatuetako hurrengo gas ugariena, ikus 1.1. taula, $N_2O$-a da (gas barre-eragilea). Haren flexiozko bibrazioaren bandak maximo bat du 8,6 μm-tan, eta haren tentsio-bandetako batek 7,7 μm-tan, $CH_4$-arenarekin bat datorrena, eta, beraz, gas hori ere aktiboa izango da uhin-luzera laburrena duen IR lurtarraren erradiazioaren absortzioan. Hurrengo osagai atmosferikoa CO-a da, baina haren modu normalaren frekuentzia IR lurtarraren frekuentzietatik kanpo dago. Azkenez, ozonoa da berotegi-efektua erakusten duen atmosferako hurrengo osagai naturala, zeren haren tentsiozko bibrazioetatik baten maximoa 9 μm eta 10 μm artean baitago, eta haren flexiozko bibrazioaren maximoa $CO_2$-aren flexioaren maximotik oso hurbil baitago.

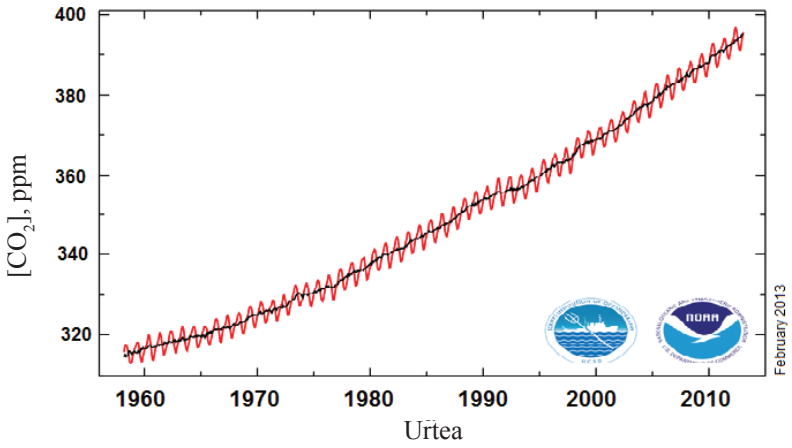
Klorokarbono eta fluorokarbono izeneko konposatuak berotegi-efektuaren gainean eragiten duten kontaminatzaileen eredu dira, zeren C–F loturen tentsioaren kausaz gertatzen den absortzioa 9 μm inguruan zentratzen baita, eta, era berean, C–Cl loturen tentsioarena eta C-aren eta halogenoen arteko (F eta Cl) flexioena erradiazio lurtarraren uhin-luzeren tartean kokatzen da. Berotegi-efektua duten gas potentzialak kualitatiboki aztertu ondoren, haietariko bakoitzaren azterketa kuantitatibo bat egingo da, $CO_2$-arekin hasita.




**7.6. irudia. $CO_2$(g)-aren eta $H_2O$(g)-aren absortzio-espektroak IR termikoaren eskualdean.**

## *7.3. KARBONO DIOXIDOA, $CO_2$-A*

Izotz-laginetan okluitutako airearen neurketek adierazten dute ezen XVIII. mendearen hasieran, Industria Aroaren hastapena baino lehenago, [$CO_2$]-a 280 ppm ingurukoa zela, eta 1992an 356 ppm-raino igo zela, eta gaur egun (2012ko abendua) 394,2 ppm-ra heltzen dela, azken urteotako urteroko hazkuntza-abiadura 1,9 ppm-koa izanik, neurketa zuzenak eta jarraituak hasi zirenetik askoz handiagoa dena. 7.7. irudian ematen da [$CO_2$]-aren azken denboretako urteko aldaketa, non urtaroen aldakuntzak zerra-haginen bidez erakusten baitira, Hawaiiko Mauna Loa behategiko laginetan oinarrituta. Emandako datuetan, haginek maiatzeko eta iraileko datuak irudikatzen dituzte (maximoak eta minimoak, hurrenez hurren), eta tarteko lerroa, urteko batez besteko balioen doiketa da (Tans eta Keeling, 2013).




**7.7. irudia. $CO_2$-aren kontzentrazioaren aldaketa azken urteotan (Tans eta Keeling, 2013), egokitua.**

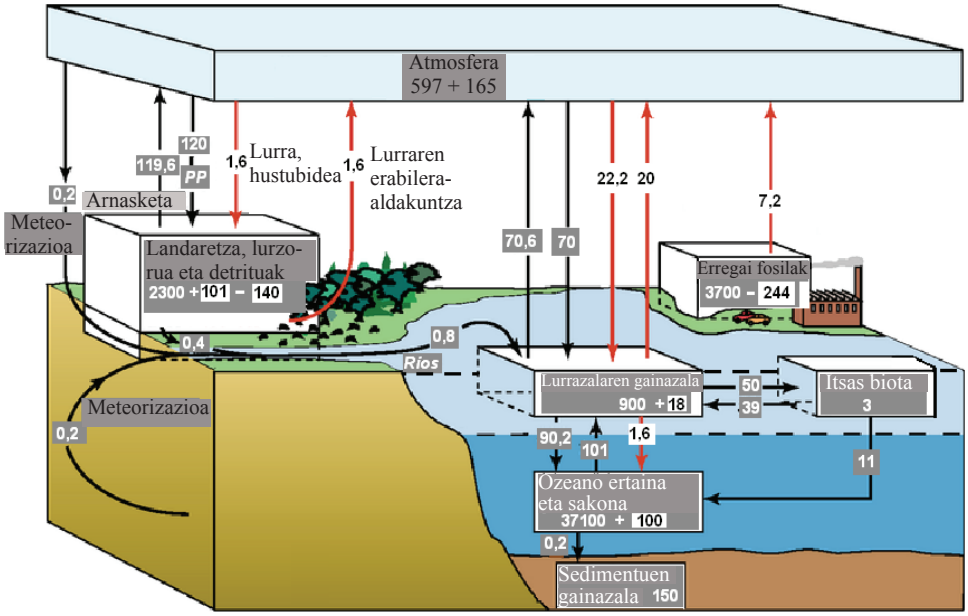
9. kapituluan ikusiko denez, $CO_2$-a ($O_2$-arekin batera) ur-sistemetako gas garrantzitsuena da zeren:

1. Aktibitate biologikoa finkatzen baitu, ondoko ekuazioak adierazten duena:

$$n\,CO_2 + n\,H_2O \underset{\text{arnasketa}}{\overset{+\text{eguzkiko energia}}{\rightleftharpoons}} (CH_2O)_n + n\,O_2 \qquad (7.2)$$

   non karbono ez-organikoa, fotosintesian, biomateria bilakatzen baita, eta alderantzizko prozesuan (arnasketa) energia berreskuratzen baita, bizi-organismoen aktibitate metabolikoak garatzeko.

2. Aktibitate biologikoan duen eraginaz eta garrantziaz gain, $CO_2$-ak Kimika Akuatikoa baldintzatzen du, zeren azido/base propietateak finkatzen baititu, ionizazio-oreken bidez, $SO_2$-aren antzekoak direnak (6.21)-(6.23). Hidrosferako disoluzio-oreka hauek eta gorago aipatutako sintesi $\leftrightarrow$ arnasketa orekak atmosferako [$CO_2$] estazionarioa ematen dute, azken bi mendeetan aktibitate antropogenikoek perturbatua izan dena. Karbonoaren zikloa ez da zehaztasun osoz ezagutzen. Era laburtuan, 7.8. irudian ematen da, konpartimentu desberdinen arteko garai aurreindustrialetako fluxuekin eta gaur eguneko antropogenikoekin, irudiko paralelepipedoen artekoak: atmosfera, lurraren landaredia eta detritusa, ozeanoen gainazaleko geruza, geruza sakonak, itsas biota eta erregai fosilen erreserbak; konpartimentu bakoitzean metatzen diren C-kantitateekin.

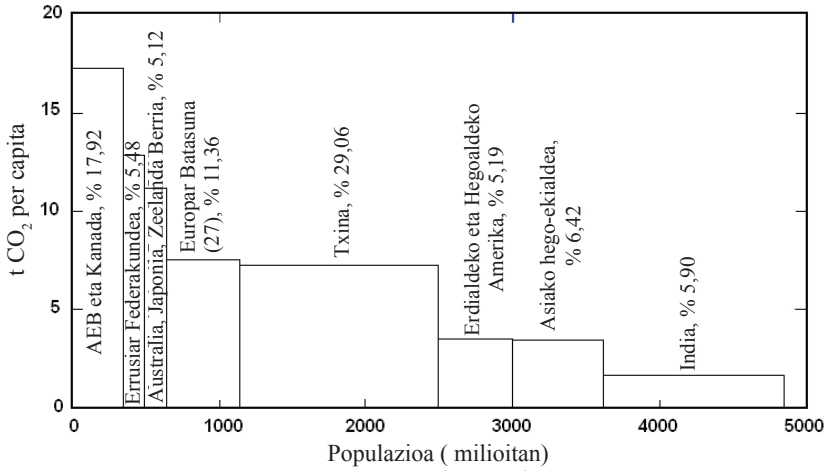



**7.8. irudia. Eragin antropogenikoa karbonoaren ziklo sinplifikatuan (IPCC, 2007), egokitua.**

Karbonoaren zikloaren gaineko interferentzia antropogenikoen artean, iturri nagusia nabaritzekoa da: erregai fosilen errekuntza eta zementu-fabrikak, emisio estimatuak 7,2 Pg C/urte (1 Pt = 1 petagramo = $10^{15}$ g = $10^{9}$ t); eta lurren erabilera-aldaketarekin eta beste iturri batzuekin —gehienetan nekazaritza-aktibitateekin lotuta—, kopuru hori 8,8 Pg C/urte-raino iristen dira emisio antropogenikoak, eta horiek dira konpartimentu desberdinetan gertatutako aldaketen erantzuleak. Lurrean gertatzen den –39 Pg C/urte-ko galeraren jatorria hau da (IPCC, 2007): erregai fosilen emisio metatuak ken atmosferako eta ozeanoetako gehikuntza; aldiz, «landaretza, lurzorua eta detrituak» konpartimentuko galera, –140 Pg C, lurren erabileraren aldaketengatik gertatutako emisio metatuen kausaz gertatzen da, eta eskatzen du 101 Pg C-ko hustubide biosferiko eta terrestrea. Emisio antropogenikoen C-aren atal bat (0,9 Pg/urte) lurrera eta landaretzara itzultzen da, beste atal bat (2,2 Pg/urte) ozeanoek atxikitzen dute, eta beste atal bat (4,1 Pg/urte) atmosferaren $CO_2$-aren kontzentrazioaren gehikuntzaren erantzulea da, 7.7. irudian irudikatu dena, eta IPCCn (2007) ez dira esleitzen falta diren 1,6 Pg/urte-koak. Gaurko datuek (Le Quéré *et al.,* 2012 eta Global Carbon Project, 2012) zera erakusten dute: 1959tik egin diren emisioak hustubideekin orekatu egin direla eta, horrela, adibide moduan, erregai fosiletatik eta zementu-fabriketatik 2002-2011 hamarkadan atmosferara emitituriko batez besteko emisioak (8,3 Pg C/urte) eta lurraren erabileraren aldakuntzaz eragindakoak (1,0 Pg C/urte) orekatu egiten dira, gutxi gorabehera,

atmosferan geratu diren 4,3 Pg C/urte-ekin, ozeanoetan bildu diren 2,5 Pg/urte-ekin, eta lurrak, hustubide moduan, hartu dituen 2,5 Pg/urte-ekin. Balio horiek, 2011rako eguneratuak, hauek dira: 9,5 eta 0,9 Pg C/urte, errekuntzatik eta zementu-fabriketatik gehi lurraren erabileraren aldaketatik datozen emisioentzat, hurrenez hurren; eta ozeanoetan metatu direnak 2,6 Pg C/urte dira, eta lurraren hustubide globalean sartu direnak, 4,1 Pg C/urte dira.

Aipatutako kopuruen magnitudea argitzeko, 7.9. irudian ematen dira 2010eko *per capita* emisioak, gehien emititzen duten hainbat naziotarako (edo nazio-taldetarako), non erregai fosilen errekuntzak eta zementu-industriak % 90ean parte hartzen duten (Olivier *et al.,* 2012). Irudiko errektangeluen azalera, emisioarekiko proportzionala da, eta oinarriaren luzerak populazioa adierazten du. Urte horretako *per capita* emisioa 4,9 t $CO_2$/urte izan zen, eta horren aurrean daude Australiako 19,0 t $CO_2$/urte; AEBko 17,3 t $CO_2$/urte; Europar Batasuneko (27ak) 7,5 t $CO_2$/urte; Txinakoarenetik hurbil: 7,2 t $CO_2$/urte; eta Afrikako nazio gehienetako 0,1-0,3 t $CO_2$/urte (Gambia: 0,15 t $CO_2$/urte; Mozambike: 0,16 t $CO_2$/urte; Zambia: 0,20 t $CO_2$/urte; Sudan: 0,29) (Edgar, 2011).




**7.9. irudia. 8 eskualde (nazio) emisore handienen $CO_2$-aren batez besteko emisioak, *per capita,* 2010ean (Olivier *et al.*, 2012), egokitua.**

$CO_2$-aren gehikuntzaren beste kausa antropogeniko bat zera da, basoen (edo oihanen) mozketa eta ondoko erreketa, nekazaritzako lur bilakatzeko. Jarduera hori, aurreko mendeetan oso hedatua Kanadan eta AEBn, gaur egun tropikoetan kokatzen da (Asiako hego-ekialdea, Erdialdeko Amerika, lehenak dira basoen %-en suntsipenean; eta Brasil lehena kopuru absolutuetan). $CO_2$-aren emisio antropogenikoen atal garrantzitsu batek hustubide natural bat aurkitzen du ozeanoetako uretan. Hala ere, gainazaleko ur ozeanikoak (lehen ehunka metroak, sakoneran) ur

sakonekin oso astiro nahasten dira, eta gainazalean disolbatutako $CO_2$-ak ehunka urte behar ditu ozeanoetako hondoetara iristeko, non $CaCO_3$ gisan prezipitatzen baitu. Ondorioz, eta nahiz eta azkenean ozeanoek disolbatuko duten atmosferan metatuz doan $CO_2$-aren atal nagusia, denboraren eskala epe oso luzerakoa da, eta gasaren kontzentrazioa atmosferan handituz doa (estimatzen da atmosferara emitituriko $CO_2$-aren % 50 ozeanoan disolbatzeko 35 urte beharko liratekeela, eta % 75 disolbatzeko, 240 urte). Are gehiago, baldin eta ozeanoen goi-geruzak berotu egiten badira, $CO_2$ atmosferikoaren disolbagarritasuna gutxitu egingo da, haren desagerpena, $CaCO_3$ gisa, oraindik gehiago motelduz, hau da, haren egonaldi-denbora atmosferan handiagotuz.

### *7.4. URA, $H_2O$-A*

7.6. irudian eman zen $H_2O$-aren —bapore gisan— absortzio-espektroa IRan, flexiozko bibrazioaren kausaz maximo bat ≈ 6,3 μm-tan duena, eta beste banda batzuk 16 μm-tan. Izatez, berotegi-efektuan $H_2O(g)$-a gas garrantzitsuena da, nahiz eta, molekulaka, $CO_2$-a baino efizientzia baxuagokoa izan. Ur likidoaren bapore-presioa, eta, beraz, airean dagoen [$H_2O(g)$]-a, tenperaturarekin esponentzialki handiagotzen da, eta, horren kariaz, lurraren gainazalerantz ur-lurrunak birzuzenduriko IR erradiazio termikoaren kantitatea handiagotu egingo da beste edozein gasek, induzituriko berotegi-efektuaren kausaz, eragindako beroketa globalaren ondorioz; hau da, ur-lurrunak tenperaturaren gehikuntza areagotu egingo du. Efektu hori beste gasen kontzentrazioaren gehikuntzaren ondorioz datorrenez, gas horiei atxikitzen zaie ur-lurrunaren kausaz eragindako beroketaren gehikuntza.

Urak ere, lainoetako tanta likidoen forman, IR erradiazio termikoa absorbatzen du. Hala ere, eta lainoek eguzkiko erradiazio erasotzailea islatu ere egiten dutenez eta espaziorantz berritzuli —bai UVa eta bai ikusgaia—, planetaren albedoa handiagotuz, ez da argi gertatzen ea ur atmosferikoaren areagotzearen kausaz sortutako laino-estalki gehigarriak eragiten duen efektua positiboa ala negatiboa den beroketa globalaren gainean. Konkretuki, uste da laino garaien (zirroak) saldo energetikoa berotzearen aldekoa dela, baina laino baxuek (estratuak) hoztea dakarte, zeren haien eguzkiko argiaren islatzeko ahalmena handiagoa baita IR erradiazioaren absorbatzeko ahalmena baino. Osotasunean, badirudi hodeiek sistema osoa, hots, Lurra, hozteko joera dutela. Ondorioa garrantzitsua da, zeren, baldin airearen tenperaturaren gehikuntzak mota horretako hodei gehiago sortzen baditu, planetaren beroketa globala geldiarazi egingo bailitzateke. Aurreko efektu horri gehitu behar zaio honako efektu ez-zuzen hau: hodeietako uraren (likidoa zein solidoa) IR absortzio-bandak gainjartzen dira berotegi-gas batzuen bandekin, IR absortzioaren gainean eraginez, eta haien berotegi-efektuak gutxiagotuz.

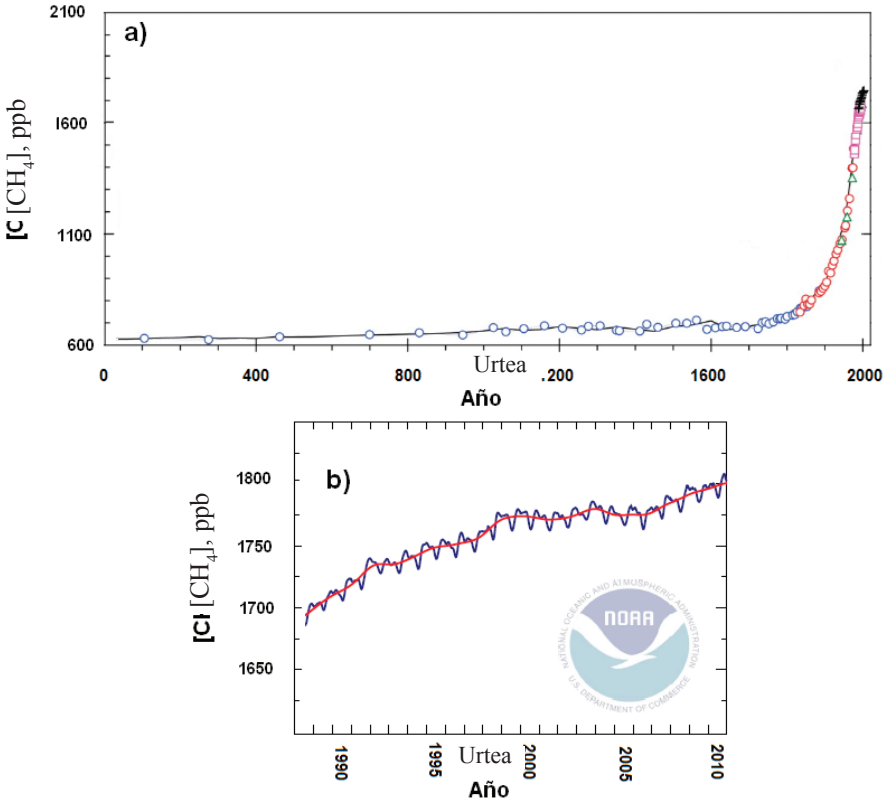
### *7.5. METANOA, $CH_4$-A*

Jadanik bere garaian aipatu ziren $CH_4$ molekularen ezaugarri bibrazionalak, eta 7,7 μm-tan maximo bat agertzen da, IR termikoaren leihoa deritzonetik hurbil. Leihoa erradiazio termikoaren 8 μm eta 13 μm arteko eskualdea da, atmosferan zehar igarotzen dena $CO_2$-ak eta $H_2O$-ak absorbatu gabe, frekuentzia-tarte horretan ez baita egokitzen molekula horien bibrazio-modu normalen frekuentziarik (ikus 7.6. irudia).

Metanoaren kontzentrazioa ia bikoiztu egin da aro aurreindustrialetik —orduan 0,85 ppm-ko balioa zuen, eta balio hori mendeetan aldatu gabe mantendu zen—. 70eko hamarkadan bortizki gehitzen hasi zen, hazkunde-abiadura urteko % 1etik hurbil, eta 80ko hamarkadan abiadura hori % 0,6raino moteldu zen (horren arrazoiak ez dira azaldu), gaur eguneko 1,8 ppm-ko kontzentraziora iritsiz (ikus 7.4. taula eta 7.10. irudia). Komeni da hemen zera gogoratzea, hidrokarburo kontaminatzaileak aztertu zirenean —hots, Konposatu Organiko Lurrunkorrak Salbu Metanoa: KOLSMak—, haietatik metanoa salbuetsi zela (HSM = hidrokarburoak salbu metanoa) zeren metanoa biologikoki kantitate oso handitan sortzen baita begetalen deskonposaketa anaerobioan edo hausnarkarien hartzidura enterikoan (non metanoa zelulosaren digestioaren azpiproduktu bat baita, gero atmosferara askatzen dena). Zehatzago, estimatu da (Jungbluth *et al.,* 2004) esne-behi batek (500 kg, bizian) 223 g $CH_4$/egun-eko eta 1,6 g $N_2O$/egun-eko batez besteko kantitateak ekoizten dituela (azkena, beste berotegi-gas garrantzitsua izanik) (ikus 7.1 taula). Oraintsuko datuak, azienda desberdinen $CH_4$-aren emisioak, honela ebaluatzen dira: abereak, 150,7 g $CH_4$/abelburu·egun; bufaloak, 137 g $CH_4$/abelburu·egun; ardiak, 21,9 g $CH_4$/abelburu·egun; ahuntzak, 13,7 g $CH_4$/abelburu·egun (Niwas *et al.,* 2012), eta zaldiak, 20,7 kg $CH_4$/abelburu·urte (Martin-Rosset *et al.,* 2012). Dietak eta emisioak erlazionatzen dituen bibliografia ugaria da. $CH_4$-aren beste iturri gehigarri bat zarametako materia organikoaren deskonposaketa anaerobikoa da, kasu batzuetan iturri energetiko gisan baliatzen dena. Biomasaren erreketak ere (oihanenak edo belardienak) $CH_4$-a sortzen du (≈ erre den karbonoaren % 1).

$CH_4$-aren beste iturri gehigarri bat ikatzaren meatzaritza da; ikatza prozesatzean, ikatzean harrapatutako metanoak atmosferara ihes egiten du (gogoratu ikatz-meatzetako grisu gasa). $CH_4$-a petrolioaren konposizioan ere sartzen da. Gas naturala, jadanik adierazi zenez, metanoa da ia bere osotasunean, eta haren garraioak, gasbideetako eta hodietako poroen kausaz, galerak darakartza. Gas naturalaren galera horiek sortzen duten berotegi-efektuak, hein batean behintzat, indargabetu egin ditzake gas naturalak, beste erregai batzuen aurrean, zeuzkan abantailak $CO_2$-aren gutxitzearen kontuan. Ikatzetik eta beste erregai fosiletatik ihes egindako metanoa atmosferan presente dagoen $CH_4$-aren iturri hautemangarria dela honela demostratzen da, metano atmosferikoak $^{14}C$-an duen edukia txikiagoa da materia biziak duena baino, eta horrek adierazten du metano atmosferikoaren atal bat «antzinako» iturrietatik datorrela, zeren, milaka urtetan zehar gertatutako

dekaimendu erradioaktiboa dela-eta, haien $^{14}C$-ko edukia zeroraino gutxitu baita. Testuinguru horretan, ematen du jatorri geologikoa duen metanoaren emisioak, ohituraz, gutxietsi egin direla. Metano hori prozesu termogenikoen edo bakterianoen bidez lurrazalean ekoitzi da eta atmosferara hainbat bidetatik emititzen da: failak, arroka apurtuak, lokatz-bolkanoak (mud volcanoes), filtrazioak (bai geotermikoak eta bai itsas pekoak). Emisio hauek 40-60 Tg urte$^{-1}$-eraino irits daitezke (IPCC, 2007), eta ez dira 7.1. taulan sartu, non metanoaren emisio-iturri nagusiak eman baitira, letra lodiz eta maiuskulaz ematen dira IPCCk kontzeptu desberdinetan onartutakoak.




**7.10. irudia. Metanoaren kontzentrazio atmosferikoaren aldakuntza, a) azken bi milurtekoetan (Ferretti *et al.*, 2005 lanetik egokitua); b) azken mende-laurdenean (Dlugokencky, 2013).**

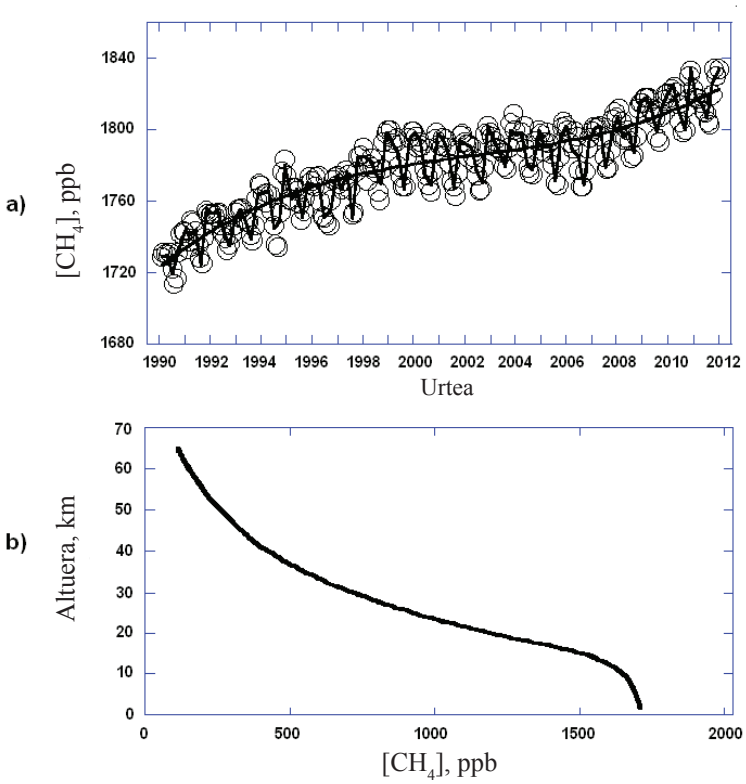
**7.1. taula. $CH_4$-aren emisioen eta hustubideen estimazioa [A].**

| Iturria | Emisioak, Tg urte$^{-1}$ |
|---|---|
| **Iturri naturalak** | |
| Hezeguneak | 163[a]; 100[c]; 176[e]; 231[f]; 145[g] |
| Termitak | 20[a]; 20[c]; 20[e];29[f]; 23[g] |
| Ozeanoak | 15[a]; 4[c] |
| Beste (geologikoak, ur gezak...) | 24[a]; 21[c]; 4[e] |
| Totala, iturri naturalak | 222[a]; 145[c]; 200[e]; 260[f]; 168[g] |
| **Iturri antropogenikoak** | |
| Erregai fosilak (Energia) | 74[d]; 77[e] |
| Ikatz-meatzeak | 34[b]; 46[c]; 30[f]; 48[g] |
| Gasaren eta petrolioaren industria | 64[b]; 60[c]; 52[f]; 36[g] |
| Hondarren tratamendurako sistemak | |
| Lursailak birbetetzea eta hondar-urak | 66[b]; 61[c]; 69[d]; 49[e]; 35[f] |
| Jarduerak nekazaritzan eta abelazkuntzan | |
| Hausnarkari domestikoak | 80[b]; 81[c]; 76[d]; 83[e]; 91[f]; 189[g] |
| Biomasaren errekuntza | 50[c]; 14[d]; 41[e]; 88[f]; 43[g] |
| Arroz-arloak | 39[b]; 60[c]; 31[d]; 57[e]; 54[f]; 112[g] |
| Beste | 36[b] |
| Totala, iturri antropogenikoak | 320[b]; 358[c]; 264[d]; 307[e]; 350[f]; 428[g] |
| EMISIOEN TOTALA | 503[c]; 507[e]; 610[f]; 596[g]; **591** |
| HUSTUBIDEAK | Tg/urte |
| Troposfeako OH-a | 445[c]; 428[e]; 507[f]; **511** |
| Lurzoruek atzemana | 30[c]; 34e[e]; 30[f]; **30** |
| Erreakzioak estratosferan | 40[c]; 30[e]; 40[f]; **40** |
| HUSTUBIDEAK, TOTALA | 515[c]; 492[e]; 577[f]; **581** |

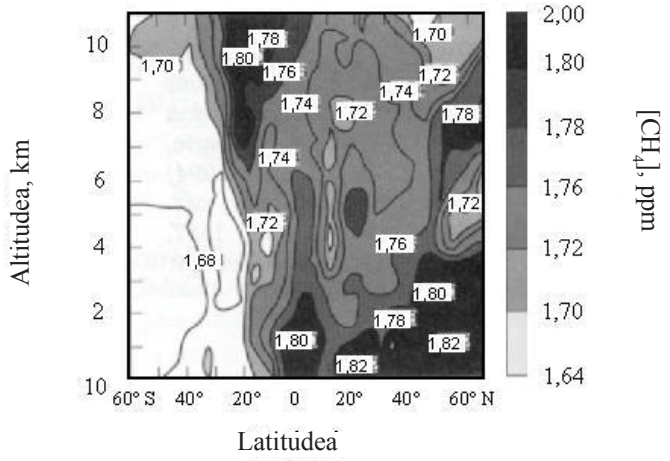
[A] (IPCC, 2007); [a] (Howeling *et al.,* 2000) ; [b] (Olivier *et al.,* 2005) ; [c] (Wuebbles eta Hayhoe, 2002) ; [d] (Scheele *et al.,* 2002); [e] (Wang *et al.,* 2004); [f] (Mikaloff Fletcher *et al.,* 2004); [g] (Chen eta Prinn, 2006).

Laburbilduz, Aro Aurreindustrialean emisio naturalak, 190-220 Tg $CH_4$/urte, emisio antropogenikoak, 10-30 Tg $CH_4$/urte, baino askoz handiagoak ziren artean (eta gaur egunekoen antzekoak dira, 7.1. taulan ikus daitekeenez), gaur egun emisio antropogenikoak emisio guztien % 60 baino gehiago dira (IPCC, 2007). Emisio antropogenikoen hazkunde jarraitu horrek, Aro Aurreindustrialetik gaurko 400 Tg/urte-raino, % 54an nekazaritzaren edo abelazkuntzaren jarduerak eragindakoa da (eta horien artean nabarmentzen da azienden hartzidura enterikoa, totalaren % 28); energiaren kontsumoak eta komertzializazioak eragindako % 28 da (eta horretatik % 18 gas naturalaren eta petrolioaren industriak eragindakoa da); eta hirugarren iturri globala, hondarren tratamendua, geratzen den % 18a da (uren tratamendua, % 8, eta hondar solidoekin egindako lursailen betegarria, beste % 10a) (Rafiu *et al.,* 2012).

Metanoak, $CO_2$-arekin gertatzen den moduan, kontzentrazio-aldaketak ditu urtaroekin, 7.11.a) irudian ikus daitekeenez, udan balioak baxuagoak dira neguan baino; halaber, aldaketak agertzen dira latitudearekin, kontzentrazioak handiagoak dira Ipar hemisferioan, baina ez oso nabariak, 7.12. irudian ikus daitekeenez, non Tropoz II kanpainaren emaitzak ematen diren. Troposferaren barruan, haren kontzentrazioa, praktikan, konstante mantentzen da, eta estratosferan (non paper garrantzitsua betetzen baitu) oso bizkor jaisten da (ikus 7.11.b) eta 7.12. irudiak).




**7.11. irudia. Metanoaren kontzentrazio atmosferikoa. a) Urtaroetako aldakuntza, hileko datuetatik deduzitua (Mauna Loa), (Tans eta Keeling, 2013). b) Aldakuntza altuerarekiko. Egokitua (Khalil *et al.*, 2000).**




**7.12. irudia. [$CH_4$]-aren aldakuntza bertikala eta latitudearekin, Tropoz II kanpainan behatutakoa. (Brasseur *et al.*, 1999), egokitua.**

$CH_4$ atmosferikoaren hustubide nagusia OH erradikalak dira, atmosferatik haren desagerpenaren % 90en eragileak:

$$CH_4 + OH^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + H_2O$$

Erreakzio hori da, hain zuzen, $CH_4$-aren oxidazioa $CO_2$-raino eramaten duen mekanismoaren lehen urratsa. Prozesu horren kausaz metanoaren urteko galerak 500-520 Tg inguru dira. $CH_4$ atmosferikoaren desagertzearen beste bi arrazoi hauek dira: bata, estaldura begetala duten lurzoruetan gertatzen diren hainbat erreakzio (30-40 Tg/urte), eta, bestea, estratosferarainoko igoera, non erreakzionatzen baitu hidroxilo erradikalekin, eta kloro, bromo eta oxigeno atomo eszitatuekin, O(´D), erreakzionatzen baitu (15-30 Tg/urte):

$$CH_4 + O^{*} \rightarrow CH_3^{\bullet} + OH^{\bullet}$$

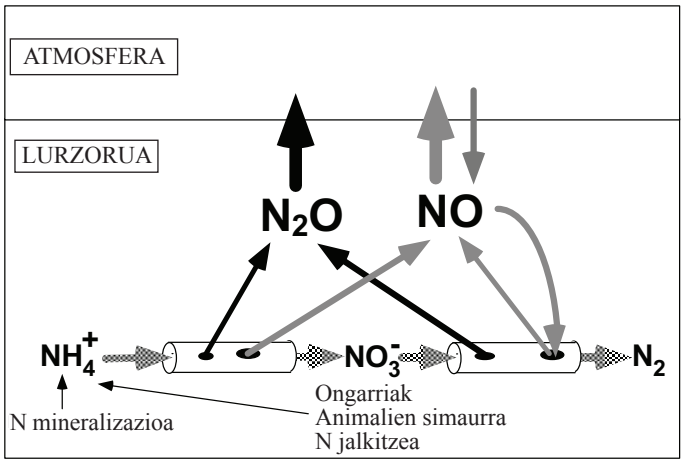
Estratosferako ur-lurrunak berotegi-efektu oso nabaria dauka. Estimatzen da ezen estratosferako ur-lurrunaren laurden baten jatorria, gutxi gorabehera, $CH_4$-ak OH erradikalekin pairatzen duen erreakzioa dela, hots, ur-lurrunak eragindako berotegi-efektu estratosferikoaren laurdenaren jatorria $CH_4$-an datzala.

Atmosferako metanoaren handiagotze etengabearen arrazoia, haren iturrien soberakina da hustubideekin alderatuta (10-40 Tg/urte); handiagotzeak moteltze bat izan zuen 1990ean hasita, eta ia egonkortze batera heldu zen 1999-2007 tartean, baina berriro bizkortu egin da (ikus 7.10. irudia), 2007-2011 bosturtekoan neurtu den gehikuntza, 5 ppb/urte ingurukoa izan da (Sussman *et al.,* 2012).

### *7.6. OXIDO NITROSOA, $N_2O$-A*

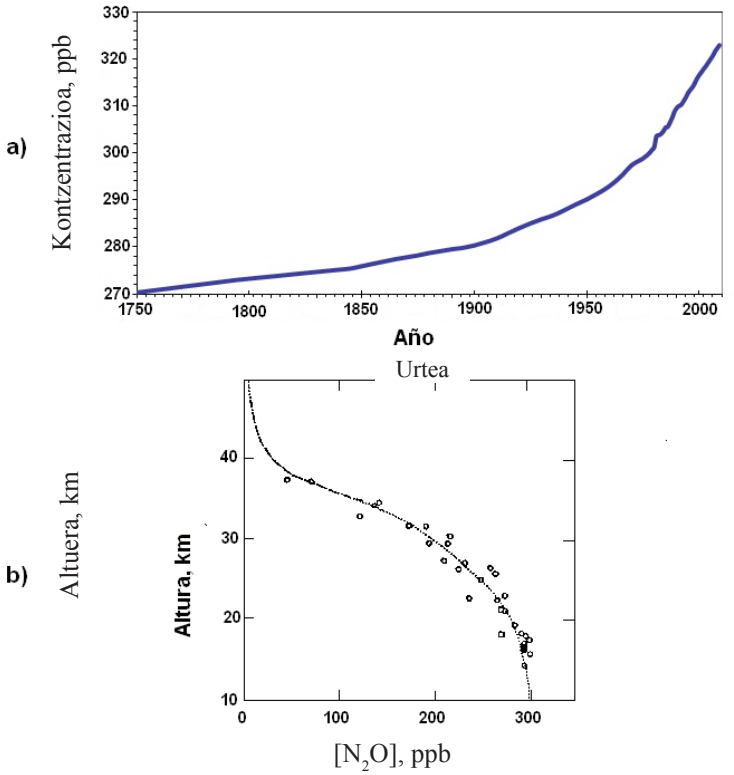
Jadanik kapitulu honen hasieran adierazi zen ezen gas barre-eragileak, $N_2O$-ak, badituela bere bibrazio-modu normaletan batzuk aktiboak direnak lurrazaleko IR eskualdean. Metanoarekin gertatu bezala, $N_2O$-aren kontzentrazio atmosferikoa konstantea izan zen orain dela 150 urteraino, nahiz eta, kasu honetan, ordutik hona kontzentrazioa soilik % 10 gehitu den (kontzentrazio aurreindustriala 285 ppb izan zen, eta gaurkoa 326 ppb), gaur egungo gehikuntza-tasak, urtean, % 0,25 izanik. Nahiz eta $N_2O$-aren kontzentrazioaren gehikuntza txikia izan, badu bere garrantzia, zeren gehikuntza txiki horrek eragindako berotegi-efektua metanoak eragindakoaren ia herena baita.

$N_2O$-a ozeanoetatik eta zona tropikalen lurzoruetako prozesuetatik dator. Substantzia hau inguru aerobioetako desnitrifikazio-prozesuen azpiproduktu bat da, eta, halaber, inguru anaerobioetako nitrifikazio-prozesu biologikoena, 7.13 irudiko eskeman beha daitekeen moduan. Desnitrifikazioa gertatzen da oxigenoaren erabilgarritasun mugatuko inguruetan, nitrogenoaren oxidoen kontzentrazio nahikoa dagoen tokietan eta erreduzitzaile egokiaren presentzian (usu karbono organikoa). Baldintza gehienetan, oxidatzailearen eskuragarritasuna handiagoa da erreduktorearena baino, $N_2O/N_2$ erlazioa handiagotuz. Ez dira oraindik ongi ezagutzen ozeanoen desnitrifikazio-prozesuak, non ura $N_2O$-tan gainsaturatuta baitago eta atmosferara emititzen baitu (Brasseur *et al.,* 1999). Halaber, badirudi ezen, $N_2O$-aren iturri global gisan, nitrifikazioa (oxidazioa) garrantzitsuagoa dela desnitrifikazioa baino. Gutxi gorabehera, oxidaturiko 100 mol nitrogenoko, 0,1 mol $N_2O$ emititzen dira, nahiz eta balio hori areagotu egiten den $NH_3$-aren edo amonioaren kontzentrazioak altuak direnean eta oxigenoarena baxua denean. Basoen erreketaren ondoko hurrengo berehalako urteetan, nekazaritza-lur berriek $N_2O$-aren kantitate behagarriak egozten dituzte. Halaber, ongarri nitrogenatuen, amonikoak eta nitratoak, atal bat $N_2O$ bilakatzen da.




**7.13. irudia. N-aren ziklo biogeokimikoa (Europako Batzordea, 2001), egokitua.**

$N_2O$-aren beste iturri bat, ibilgailu automobilek sortutako NO-a da. Orobat, automobiletako nitrogenoaren oxidoak nitrogenoraino erreduzitzeko ahaleginetan, konbertsore katalitikoak erabiliz (bere garaian aipatuta), kasu batzuetan ez da lortzen $N_2$-rainoko konbertsio totala, eta atmosferara $N_2O$ amiñi bat egozten da. 7.2. taulan ematen dira iturri desberdinetako emisioen estimazioak, eta 7.14.a) irudiak ematen du troposferako kontzentrazioaren bilakaera Aro Aurreindustrialetik hona.




**7.14. irudia. $N_2O$-aren kontzentrazio atmosferikoaren bilakaera a) denborarekin, (EEA, 2013 lanetik egokitua), eta b) altuerarekin (Minschwanner *et al.,* 1993 lanetik egokitua).**

Atal hau bukatzeko, komeni da zera adieraztea, troposferan ez dagoela $N_2O$-aren hustubiderik. Horregatik, atzenean estratosferaraino igotzen da eta bertan, edo UV erradiazioa absorbatzen du —$N_2$-tan eta O-tan fotodisoziatuz—, edo oxigeno atomikoarekin erreakzionatzen du, hau izanik NO-aren estratosferako iturri nagusia, estratosferako $O_3$-aren suntsipenean parte hartuz. Egonaldi-denbora luzeak eduki arren, gradiente hemisferiko arinak behatu dira, Ipar hemisferioan 0,7 ppb-ko soberakina, eta hori handiagoa da, 1,2 ppb, artikoaren eta antartikoaren kontzentrazioak erkatzen direnean (Khalil *et al.,* 2002); troposferan kontzentrazioa gutxi aldatzen da altuerarekin, 7.14. irudian ikus daitekeen moduan. Emisioetan

dagoen soberakinak, hustubideetatik galtzen denarekiko (7.2. taula), azaltzen du haren atmosferako kontzentrazioaren handiagotze etengabea.

**7.2. taula. $N_2O$-aren emisioen estimazioa, urteko.**

| Iturria | Emisioa, Tg N/urte [A] |
|---|---|
| **Iturri naturalak** | |
| Ozeanoak | 3,8 (1,8-5,8) [a] |
| Lurzoruak, landaredi naturalaren azpian | 6,6 (3,3-9,0) [b] |
| Atmosferako kimika | 0,6 (0,3-1,2) [c] |
| Totala, iturri naturalak | 11,0 |
| **Iturri antropogenikoak** | |
| Biomasaren eta biofuelaren erreketa | 0,7 (0,2-1,0) [b] |
| Industria eta erreagai fosilak | 0,7 [d] (0,2-1,8) [c] |
| Nekazaritza | 2,8 (1,7-4,8) [b] |
| Jalkitze atmosferikoa | 0,6 [e] (0,3-0,9) [f] |
| Ibaiak, estuarioak eta kostak | 1,7 (0,5-2,9) [g] |
| Giza iraizkinak | 0,2 [b] (0,1-0,3) [f] |
| Totala iturri antropogenikoak | 6,7 |
| TOTALA EMISIOAK | 17,7 (8,5-27,7) |
| | |
| HUSTUBIDEAK | |
| Estratosfera | 12,5 |
| TOTALA, HUSTUBIDEAK | 12,5 |

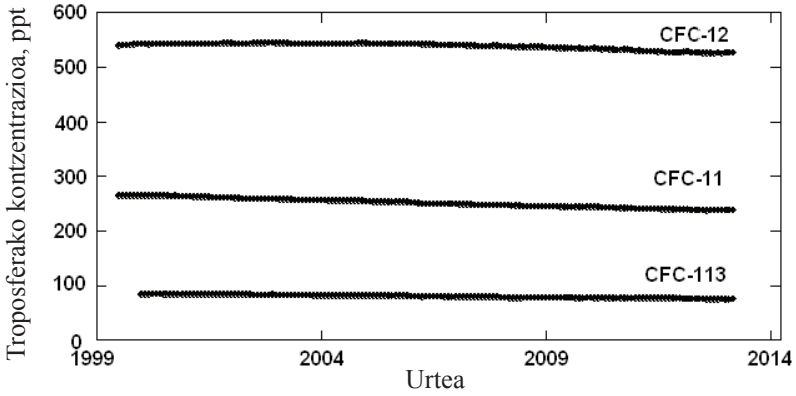
[A](IPCC, 2007); [a] (Nevison *et al.,* 2003) , (Nevison *et al.,* 2004) ; [b] (Bouwman *et al.,* 2001) , (Boowman *et al.,* 2002); [c] (TAR, 2001) ; [d] (Van Aardenn *et al.,* 2001); [e] Kasu guztietan, gorago aipatutakoak salbu; [f] ±% 50ean estimatua ; [g] (Kroeze *et al.,* 2005) , (Nevison *et al.,* 2004).

## *7.7. OZONOA, $O_3$-A, ETA KLOROFLUOROKARBONOAK*

Ozonoa, $CH_4$-a eta $N_2O$-a moduan, berotegi-efektua duen beste gas «natural» bat da. 4. kapituluan atal luze bat, §4.14, ekaini zitzaien haren formazioaren prozesu kimikoei, haren troposferako distribuzioari, hustubideei eta ingurugiroan dituen ondorioei, eta bertara joan daiteke irakurlea horiek ikusteko.

Aipatu diren atmosferako osagai naturalez gain, berotegi-efektua duten beste gas batzuk ere presente daude, konposatu halogenatuak, alegia. Haietatik batzuk betidanik egon dira atmosferan, daukaten jatorri naturalagatik, hala nola kloroformoa eta bromoformoa; beste batzuk, aldiz, duela gutxitik hona agertu dira, eta jatorri antropogenikoa dute, eta haien erabilera asko zabaldu zen pasatu den mendearen erditik aurrera. Konposatu horiek IR erradiazioa absorbatzen dute, C–F eta C–Cl loturen tentsiozko bibrazioen kausaz eta loturen flexiozko batzuen kausaz. Konposatu halogenatuen artean zenbait talde daude:

1. **Klorofluorokarbonoak** (CFC). Konposatu hauek soilik dute kloroa, fluoroa eta karbonoa. Pasatu den mendearen erdialdera merkaturatu zen CFC likidoen multzo bat, propietate oso egokiak zituena hozgarri, propultsatzaile edo/eta disolbatzaile moduan eta horiekin batera beste propietate batzuk ere bazituzten: lurrunkortasun egokia, geldotasun kimikoa eta itxurazko inokuitatea. Ezagunenak eta erabilienak, freon-11 eta freon-12 dira. Freon, DuPont-en merkataritzarako marka da, eta zenbakia, konposatuaren formula kimikoaren kode laburtua. Zehazki, zenbakizko kode horri 90 gehituta, lortzen den zenbakiaren ehunekoak, hamarrekoak eta unitateak C-aren, H-aren eta F-aren atomo kopurua adierazten dute, hurrenez hurren. Orain zenbakion erabilera hedatu egin da, eta CFC-11 dago $CFCl_3$-a izendatzeko; CFC-12, $CF_2Cl_2$-a izendatzeko; eta aipatutako bi horiek, CFC-113rekin batera ($CF_2Cl$-$CF_2Cl$) —era estentsiboan koipeen, kolen eta soldadura-hondarren disolbatzaile moduan erabilia izan dena—, CFC gogorrak deitzen dira, zeren ez baita ezagutzen, troposferan, haiek suntsitzeko prozesu naturalik, eta horregatik haien egonaldi-denborak oso altuak dira. Montrealeko Protokoloak eragindako debekuaren ondoren —estratosferako ozonoaren suntsitzaile direlako, datorren kapituluan aipatuko denez—, haien kontzentrazioa gutxitzen hasi da, 7.15. irudiak erakusten duen moduan.

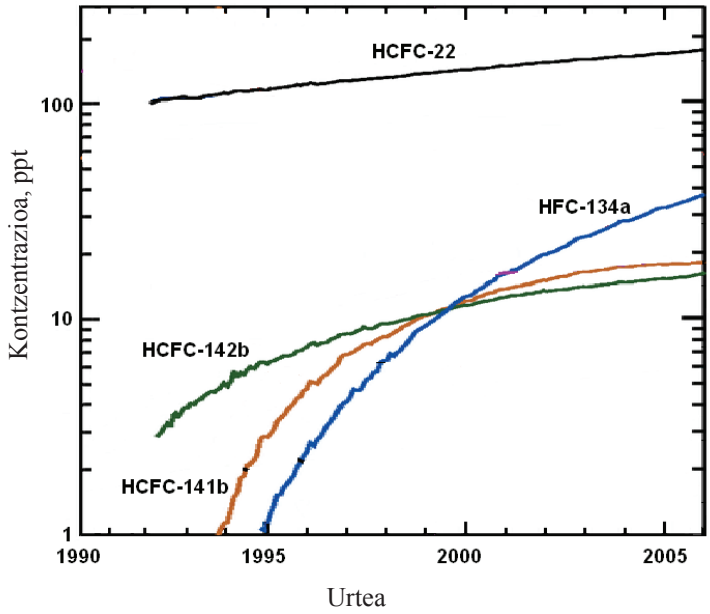



**7.15. irudia. CFCen mailen aldakuntza azken urteotan. NOAA/ESRLren datuetatik egokitua, Mauna Loan neurtuak (Dutton *et al.,* 2013).**

2. **Hidroklorofluorokarbonoak.** CFCen ordezko moduan proposatutako substantzien artean, hidroklorofluorokarbonoak, HCFC izenekoak, daude. Konposatu halogenatuek, gutxienez H atomo bat badute, troposferan portaera oso desberdina dute CFCekiko, zeren troposferan degradatu egiten baitira OH erradikalek eragindako hidrogeno atomoen erauzketaz, horrela haien egonaldi-denborak beheratuz, eta, ondorioz, haien berotegi-efektua gutxituz. Konposatu hauen nomenklaturarako, HCFC letrez gain, zenbaki bat erabiltzen da. Zenbaki horren azken zifrak fluoro atomoen kopurua adierazten du; azkenaurrekoak ken

bat, karbono atomoen kopurua, eta kopuru hori zero denean, omititu egiten da. Kloro atomoen kopurua diferentziaz lortzen da: karbono atomoei lot dakizkien atomoak ken fluoro eta hidrogeno atomoen kopurua. Adibidez: HCFC-22 = $CHCl_2F_2$ eta CFC-114 = $C_2Cl_2F_4$. Erabilienak hauek dira: HCFC-13a delakoa, HCFC-22 delakoa, HCFC-141b delakoa eta HCFC-142b delakoa. Etxeetako hozkailuetan eta autoetako aire girotuetan HCFC-22 delakoa, CFC-12 delakoa ordezkatzen ari da; hozkailu industrialetan, HCFC-22 delakoa, CFC-12 delakoa ordezkatzen ari da; eta bits polimerikoak formatzeko, HCFC-141b eta HCFC-142b direlakoak CFC-11 delakoa ordezkatzen ari dira. Zenbakiaren ostean agertzen diren a, b, ... letrak, isomeroak desberdintzeko erabiltzen dira. Isomero simetrikoenak ez du letrarik eramaten, a letra erabiltzen da simetrian hurrengo isomerorako, eta ondoko letrak hurrengo konposatuentzako, gero eta simetria gutxiago dutenekin.

3. **Hidrofluorokarbonoak** (HFC), hauek karbonoa, hidrogenoa eta fluoroa dute soil-soilik. Konposatu hauek baztertzen ari dira orain arte CFC-11 eta CFC-12 direlakoek zeuzkaten aplikazioetatik, bereziki hidrofluorokarbono hauek erabiliz: HFC-32 ($CH_2F_2$), HFC-125 ($CHF_2$–$CF_3$) eta HFC-134a ($CH_2F$–$CF_3$). Nomenklatura, aurrekoaren berdina da, HFC letrak erabiliz. Argi dago ezen CFCak desagertzen joan diren heinean, HCFCen eta HFCen kontzentrazio atmosferikoak handiagotu egin direla, 7.16. irudiak adibide batzuentzat adierazten duen moduan. Kontzentrazioak, Ipar hemisferioko batez besteko balioak dira, Hego hemisferiokoak baino % 15-20 altuagoak direnak.




**7.16. irudia. Zenbait halogenaturen troposferako kontzentrazioak (IPCC, 2007), egokitua.**

4. **Halonak**, hau da, bromoa duten halokarbonoak. Halonak karbonoaren konposatu fluoratuak dira, beste halogeno batzuekin; haien nomenklatura honela egiten da: H letra eta, marra baten ondoren, 4 zifrako zenbaki bat. Lehen zifrak, karbono atomoen kopurua adierazten du; bigarrenak, fluoro atomoena; hirugarrenak, kloro atomoena eta laugarrenak, bromo atomoena. Horrela, H-1301 delakoa, $CBrF_3$-a da eta H-1211 delakoa, $CBrClF_2$-a. Halonen erabilera komertziala, bromometanoarekin batera, atmosferako bromoaren kontzentrazioaren gehikuntzaren erantzulea da, eta horrek ondorio oso negatiboak ditu ozonoaren geruzaren egonkortasunaren gainean, gero ikusiko den moduan. Bromometanoa, dauzkan propietate esterilizatzaileen kausaz, oso kantitate handian erabili da lurzoruen eta uzten fumigatzaile gisan, eta termiten akabatzaile gisan; halonak, bestalde, suteetan itzaltzaile gisan erabiltzen dira, batez ere ura erabili ezin denean (esaterako, instalazio elektrikoen hurbileko suteetan).

7.3. taulan ematen dira berotegi-efektu hautemangarria duten konposatu halokarbonatuen iturriak eta hustubideak, eta haien troposferako kontzentrazioak hurrengo azpiatal batean sartuko dira. Taula horretan ematen dira, halaber, konposatu guztiz fluoratuen datuak, hala nola $C_2F_6$ eta $SF_6$, zeintzuen kontzentrazio atmosferikoak era ikusgarrian handiagotu egin diren azken urteotan. Lehena, $C_2F_6$-a, aluminioaren, HCFCen eta HFCen ekoizpenean sortzen da; eta bigarrena emititzen da zenbait prozesu industrialetan gas geldo gisan erabiltzean.

**7.3. taula. Berotegi-halokarbonoen ezaugarriak [a].**

| Konposatua | Formula | Iturriak | Hustubideak |
|---|---|---|---|
| CFC-11 | $CCl_3F$ | A | UV Estrat. |
| CFC-12 | $CCl_2F_2$ | A | UV Estrat. |
| CFC-113 | $C_2Cl_3F_3$ | A | UV Estrat. |
| HCFC-22 | $CHClF_2$ | | |
| HCFC-141b | $CH_3CCl_2F$ | | |
| HCFC-142b | $CH_3CClF_2$ | | |
| Halon 1211 | $CBrClF_2$ | | |
| Halon 1301 | $CBrF_3$ | | |
| HFC-134a | $CH_2FCF_3$ | | |
| Karbono tetrakloruro | $CCl_4$ | A | UV Estrat. |
| Metil kloroformo | $CH_3CCl_3$ | A | OH Trop. |
| HCFC-22 | $CHClF_2$ | A | OH Trop. |
| Fluoroformo | $CHF_3$ | | |
| Sufre hexafluoruro | $SF_6$ | A | Meso, elek. |
| Hexafluoroetano | $C_2F_6$ | | |

[a] (Seinfeld eta Pandis, 1998); A=Antropogenikoa; UV Estrat.=Fotolisia estratosferan; OH Trop.=OH-arekin erreakzioa, troposferan; Meso, elek. = talkak elektroiekin, mesosferan.

## *7.8. AEROSOLAK ETA HODEIAK*

Planetaren beroketa globalaren gainean aerosolek duten eragina aintzat ez hartzeak eraman du, segur aski, berotegi-efektua gainestimatzera, zeren haien eragina kontrakoa baita aztertzen ari garen gasekiko. Zehazki, troposferako aerosolek, sulfatotan aberatsak direnak —aurreko gaian aztertu zen haien etorkia eskualde urbano kontaminatuetan—, erradiazioa era eraginkorrago batez islatzen dute absorbatu baino; hori ez da gertatzen aerosol karbonazeoetan, zeintzuek erradiazio ikusgaia absorbatzen baitute. Ondorioz, lehendabizikoen presentzian, Lurraren azalera argi-erradiazio gutxiago heltzen da, eta Lurrak IR erradiazio gutxiago islatzen du. Bigarrengoen presentziak, erradiazioa absorbatuz, airearen beroketa eragingo du. Emaitza netoa, oro har, zera da, kontuan hartuta sulfato-aerosolak ugariagoak direla aerosol karbonazeoak baino, aerosolek indargabetu egiten dituzte berotegi-efektuko gasek eragindako beroketa globalaren ondorioak. Eredu desberdinekin egindako kalkuluez gain, ondoko behaketa orokorrek (Batllori *et al.,* 1998) aerosolen eragina konfirmatzen dutela dirudi:

*i*) Beroketa handiagoa da Hego hemisferioan (erlatiboki ez-kontaminatua) Ipar hemisferioan baino.

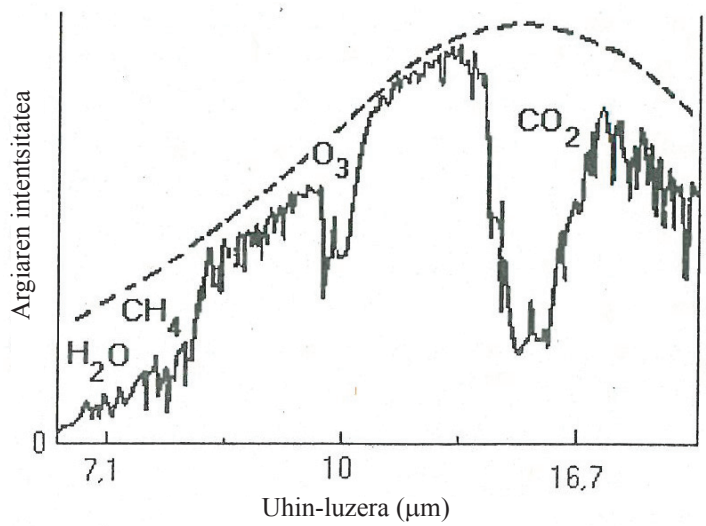
*ii*) Beroketa handiagoa da gaueko orduetan eguneko orduetan baino.

*iii*) Emisio bolkanikoen ondoko aerosolek era nabari batean eragin dute klimaren gainean. Hau agerian geratu zen Pinatubo sumendiaren erupzioan, 1991n, zeinean atmosferara $SO_2$-aren kantitate itzelak emititu baitziren; horrek sulfato-aerosolak formatu zituen, urtetan iraun dutenak, eta planetaren tenperatura globalaren 0,25 °C-ko beherapena, 1992-1993 biurtekoan, leporatzen zaie (ikus 7.1. irudia). Egiatan, efektu hori ez da harrigarria zeren eta iruzkin orokorra baita ezen gerra nuklear baten ondorioetariko bat planetaren hoztea litzatekeela, eguzkiko erradiazioa ez litzatekeela iritsiko lurrazalera partikulen ugaritasunaren (hautsaren) kausaz: negu nuklearra.

Hodeien gainean, zenbait eragin kontsideratu behar dira klimaren aldaketan haien papera zein den argitzeko unean. Alde batetik, lurrazalera iristen den eguzkiko erradiazio-kantitatea gutxitu egiten dute, parte bat islatu egiten dutelako, eta hoztea eragin. Beste alde batetik, ur-tantek edo izotz-kristalek IR erradiazioa absorbatzen dute, berotegi-sistemen moduan arituz, are gehiago hodeia lodiagoa den heinean eta zenbat eta altuago egon, zeren, orduan, goialdeko tenperatura askoz baxuagoa baita (IR erradiazio gutxiago emitituz), behealdekoak absorbatutakoa baino (tenperatura altuagoan dagoena).

## *7.9. ERRADIAZIOAREN BORTXAKETA. BEROTZE GLOBALAREN POTENTZIALAK*

Aurreko paragrafoetan adierazi dira berotegi-efektua agertzen duten atmosferako osagai nagusien iturriak, absortzio maximoak eta beste zenbait ezaugarri. Lurraren IR erradiazioaren gaineko eragin globala 7.17. irudian ematen da, non erkatu egiten baitira espaziora ateratzen den lurraren IR erradiazioa atmosferatik pasatu eta gero, eta espaziora aterako zatekeena atmosferan gertatutako dispertsio-prozesuak ez baziren gertatuko. Adierazi egiten dira, halaber, espektroaren zona bakoitzean, intentsitatearen gutxitzearen erantzuleak diren gasak. Ikusten denez, 8 μm eta 13 μm artean, praktikan ez dago absortziorik, eta hori da, hain zuzen, behin baino gehiagotan aipatutako lurraren IR leihoa.




**7.17. irudia. Lurrazalak emitituriko IR erradiazioaren intentsitatea (lerro etena), eta espaziora ateratzen dena (lerro jarraitua).**

Atmosferaren beroketan gas bakoitzak duen eraginkortasuna ondoko hauen menpean egongo da: haien kontzentrazioaren, egonaldi-denboraren (zenbat eta denbora gehiago, orduan eta sarriago gertatuko da absortzio-dispertsio prozesua), eta molekula bakoitzak propioa duen dispertsio-prozesuaren efektibitatearen menpean, zeren haiek desberdinak dira bai *r* tamainaz eta bai propietate optikoetan (gogoratu dispertsaturiko erradiazioaren intentsitatea, *I*, honela adierazten dela (Rayleigh)):

$$I(\theta) = I_0 \frac{\lambda^2}{8\pi^2}\left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^6 \left|\frac{m^2-1}{m^2+2}\right|(1+\cos^2\theta) \qquad (2.16)$$

Zehatzago, berotegi-gasen eragina atmosferako erradiazioaren balantzearen gainean kuantifikatu egin daiteke bortxatze erradiatiboa (Radiative forcing) deituriko magnitudearekin, zeren, 7.17. irudian ikusten den moduan, gasok Lurraren IR espektroa —gorputz beltz moduan hartuta— bortxatu egin baitute. i gas baten bortxatze erradiatiboa honela definitzen da: Lurrak espaziora emitituriko erradiazioaren batez besteko fluxuaren aldakuntza, $\Delta F_i$, i gas horren atmosferako kontzentrazioaren aldaketak eraginda. Fluxuaren aldakuntza hori tropopausan neurtzen da. Adibidez, gaur eguneko $CO_2$-aren kontzentrazio atmosferikoaren % 100eko gehikuntza batek suposatzen du, eredu batzuen arabera, bortxatze erradiatiboa, $\Delta F_{CO2}$ , +4,0 $W \cdot m^{-2}$-koa dela, gutxi gorabehera. Bortxatze erradiatiboak klimaren aldaketa eragiten du, era hurbilean ondoko erlazio linealak adierazia:

$$\Delta T_S = \lambda \, \Delta F \tag{7.3}$$

non $\Delta T_S$, tenperaturaren aldaketa baita, lurraren gainazalean, eta $\lambda$, proportzionaltasun-konstante bat, balioa ≈ 0,30. 7.4. taulan ematen dira zenbait berotegi-gasen bortxatze erradiatiboak, haien kontzentrazio atmosferikoetan gertatutako aldaketen kausaz, Aro Aurreindustrialaren (1750) eta 2001aren artean. Bortxatze erradiatiboa ez dago soilik kontuan hartzen diren gasen emisioen menpe, halaber, haiek atmosferan duten egonaldi-denboraren menpe dago. Bi magnitude horien normalizatzeko, Berotze Potentzial Globalak (GWP: Global Warming Potentials) definitzen dira; potentzial horiek adierazten dute zein den bortxatze erradiatiboa, denboran integratua, atmosferara, istant batean, gas baten kantitate finko bat (eskuarki, 1 kg) emititzen denean:

$$\mathrm{GWP} = \int_0^t \Delta F_i c_i(t) \mathrm{d}t \tag{7.4}$$

non $\Delta F_i$, i gasaren kantitate-unitate bat atmosferara, istant batean, egozten denean gertatzen den bortxatze erradiatiboa baita; gasaren kontzentrazioa, $c_i$, denborarekin, aldatuz joango da; eta integralean dagoen $t$ denbora, gasak eragindako bortxatze erradiatiboaren horizontea izango da, urtetan. Berotegi-gasen GWPak elkarrekin erkatzeko, gas batekiko balio erlatiboak erabili ohi dira, eskuarki $CO_2$-a erabiltzen da erreferentzia gisa. GWP erlatiboak honela definitzen dira:

$$\mathrm{GWP} = \frac{\int_0^t \Delta F_i c_i(t) \, \mathrm{d}t}{\int_0^t \Delta F_{CO_2} c_{CO_2}(t) \, \mathrm{d}t} \tag{7.5}$$

eta zera adierazten dute: i gasaren masa-unitate baten (kontzentrazio atmosferikoa) bortxatze erradiatiboa, zati $CO_2$-aren masa berdinak (kontzentrazioa) eragindakoa.

7.4. taulan ematen dira hainbat berotegi-gasen GWPak (Berotze Potentzial Globalak). GWPak erabiliz, posible da gas guztien eragina magnitude bakar batean adieraztea, hau da, $CO_2$-aren kontzentrazio efektiboarena, zeren, erreferentzia moduan $CO_2$-a hartzean, argi baitago 1 ppm $CH_4$, esaterako, baliokide dela, berotegi-efektuaz ari garenean, 25 ppm $CO_2$-arekin; edo/eta 1 ppm $CCl_2F_2$ baliokide dela 10.900 ppm $CO_2$-arekin. Taulan agertzen diren gas guztien $CO_2$-aren kontzentrazio baliokideen baturak kantitate bakar bat emango du, $CO_2$-aren kontzentrazio efektibo deitua, eta taulan ematen diren datuekin, ondoko balio hau hartuko luke:

[$CO_2$-aren kontzentrazio efektiboa] =
$= 392{,}6 \times 1 + 1.816 \times 10^{-3} \times 25 + 324 \times 10^{-3} \times 298 + 239 \times 10^{-6} \times 4.750 +$
$530 \times 10^{-6} \times 10.900 + 75 \times 10^{-6} \times 6.130 + 215 \times 10^{-6} \times 1.810 + 21{,}5 \times 10^{-6} \times 725 +$
$22 \times 10^{-6} \times 2.310 + 4{,}1 \times 10^{-6} \times 1.890 + 3{,}15 \times 10^{-6} \times 7.140 + 63 \times 10^{-6} \times 1.430 +$
$85 \times 10^{-6} \times 1.400 + 7{,}3 \times 10^{-3} \times 22.800 =$
$= 392{,}6 + 45{,}4 + 96{,}5 + 1{,}1 + 5{,}8 + 0{,}6 + 0{,}4 + 0{,}01 + 0{,}05 + 0{,}007 + 0{,}02 +$
$0{,}09 + 0{,}12 + 0{,}16 = 542{,}9$ ppm

Zenbaki horrek adierazten du atmosferako $CO_2$-aren kontzentrazioa 542,9 ppm balitz, lortuko litzatekeen berotegi-efektua berdina izango litzatekeela gas guztiak 7.4. taulako kontzentrazioekin egongo balira. Ohartu behar da $CO_2$-a osagai garrantzitsuena dela, jadanik esan den moduan, zeren berak bakarrik suposatzen baitu berotegi-efektu globalaren $(396{,}2/542{,}9) \times 100 = \%\ 72{,}3$. Garrantzian, hurrengoak dira $N_2O$-a, % 17,8rekin, eta $CH_4$-a, % 8,3rekin.

Esan behar da GWParen erabilerak ahultasunak dituela; horrela, bortxatzearen eragile desberdinen arteko efizientzia klimatikoa, batetik bestera aldatu egin daiteke, GWParen balio berdinak eduki arren, eta horregatik GWParen kontzeptu berri bat proposatu da, eragilearen efizientzia klimatikoa kontuan hartzen duena, edo GWParen diferenteak diren beste magnitude batzuk, hala nola GTPa (Global Temperature Potential) (Shine *et al.,* 2005); azken hori ere, magnitude erlatiboa da, honela definitzen dena: i konposatu baten emisioak eragingo lukeen gainazaleko batez besteko tenperatura globalaren aldaketa zati erreferentzia-konposatu batek, r, eragingo lukeena: $\mathrm{GTP}_i^t = \left(\Delta T_i^h / \Delta T_r^h\right)$, non $\Delta T_i^h$, gainazaleko batez beteko tenperatura globalaren aldaketa baita, i konposatuaren emisiotik h urte pasatu eta gero. GPWa magnitude integrala den artean, GTParen adierazpena sinpleagoa da, eta haren kalkulurako behar diren parametroak, GPWa kalkulatzeko behar diren berdinak dira, eta, abantaila moduan, gainazaleko tenperaturaren aldaketarekin erlazionatuago dago (IPCC, 2007).

Atal hau bukatzeko, jarraian modelo sinple baten adibide bat ematen da, egileen hitzetan, «jostailu bat», klimaren aldaketa posiblea ebaluatzea ahalbidetzen duena; aldaketa hori honela definitua: lurrazalak zein tenperatura lortuko duen, $CO_2$-aren kontzentrazio global efektiboaren funtzioz.

**7.4. taula. Berotegi-efektua duten gasak [a]**

| Gasa | Kontzentrazio aurrein-dustriala[1] | $\Delta F$ [5], W $m^{-2}$ | Kontzentrazioa troposferan, oraintsukoa [2] | Egonaldi-denbora (urtetan), atmosferan [4] | GWP-a (horizontea, 100 urte) [3] |
|---|---|---|---|---|---|
| $CO_2$, ppm | 280 [6] | 1,85 | 392,6 [7] | ≈100[4] | 1 |
| $CH_4$, ppb | 700 [8] | 0,51 | 1874 [9]; 1758 [9] | 12[4] | 25 |
| $N_2O$, ppb | 270 [10] | 0,18 | 324 [9]/323 [9] | 114[4] | 298 |
| $O_3$ (troposferakoa), ppb | 25 [1] | 0,35 [4] | 34[4,1] | Orduak-Egunak | d. e. [4] |
| $CCl_3F$, ppt | 0 | 0,060 | 238 [9]/239 [9] | 45 | 4750 |
| $CCl_2F_2$, ppt | 0 | 0,17 | 531 [9]/529 [9] | 100 | 10900 |
| $C_2Cl_3F_3$, ppt | 0 | 0,024 | 75 [9]/75 [9] | 85 | 6130 |
| $CHClF_2$, ppt | 0 | 0,041 | 226 [9]/203 [9] | 12 | 1810 |
| $CH_3CCl_2F$, ppt | 0 | 0,0025 | 23 [9]/20 [9] | 9,3 | 725 |
| $CH_3CClF_2$, ppt | 0 | 0,0031 | 23 [9]/21 [9] | 17,9 | 2310 |
| $CBrClF_2$, ppt | 0 | 0,001 | 4,2 [9]/4,0 [9] | 16 | 1890 |
| $CBrF_3$, ppt | 0 | 0,001 | 3,3 [9]/3,2 [9] | 65 | 7140 |
| $CH_2FCF_3$, ppt | 0 | 0,0055 | 68 [9]/58 [9] | 14 | 1430 |
| $CCl_4$, ppt | 0 | 0,012 | 86 [9]/84 [9] | 26 | 1400 |
| $SF_6$, ppt | 0 | 0,0029 | 7,47 [9, 11]7,09 [9, 11] | 3200 | 22800 |
| Beste | 0 | 0,0021 | Aldakorra, substantziaren arabera | | |

[a] (Blasing, 2013)

[1] $CH_4$-aren eta $N_2O$-aren kontzentrazio aurre-1750ekoak, eta $O_3$-aren gaurko kontzentrazioak, 4.1 (a) taulakoak dira (IPCC, 2001).

[2] 2012ko $CO_2$-aren batez besteko balioak, hemendik hartuak: NOAA/ESRL: www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends Dr. Pieter Tans-ek mantendua. Beste espezieen balioak, 2011koak dira, eta CDIAC AGAGE delakoaren webgunean topa daitezke: http://cdiac.ornl.gov/ndps/alegage.html edo/eta Agage-ren orri nagusian: http://agage.eas.gatech.edu.

[3] (7.11)-n definitutako Berotze Potentzial Globala, (GWP), berotegi-gas desberdinen efektu erradiatiboen neurri sinple bat da, $CO_2$-aren kantitate berdinak egingo lukeen emisioarekiko, eta denbora-horizonte batera integratuta (kasu honetan, 100 urte)

[4] Batez besteko bizitza atmosferikoa (troposferan egonaldiarena) zera da, atmosferara emitituriko gas baten kantitatea (kontzentrazioa), bere hasierako baliotik (1/e)-raino jaisteko (0,368) behar den denbora. Ikus (4.1).

[5] Bortxatze erradiatiboaren aldaketek (1750etik) zera errepresentatzen dute: atmosferara ematen den energiaren abiadura-aldaketak, metro karratuko, estratosferaren azpitik. Ohartu behar da (SPM.2 irudia, IPCC, 2007) aerosolek, sarri, bortxatze erradiatibo hori gutxitzeko eragina dutela. Taulan bortxatze erradiatiborako ematen diren balio numeriko guztiak (salbu ozonoarena eta halonak 1211 eta 1301) 2005erako dira (2.1 taula, IPCC, 2007); troposferako ozonoarena (SPM.2 irudia eta 2.11. taula, IPCC 2007). Bortxatze guztiak 2005ekoak dira (IPCC, 2007), salbu eta lehen hiru gasentzat ($CO_2$, $CH_4$ eta $NO_2$) eta HCFC-22rentzat: hauentzat datuak gaurkotuta daude.

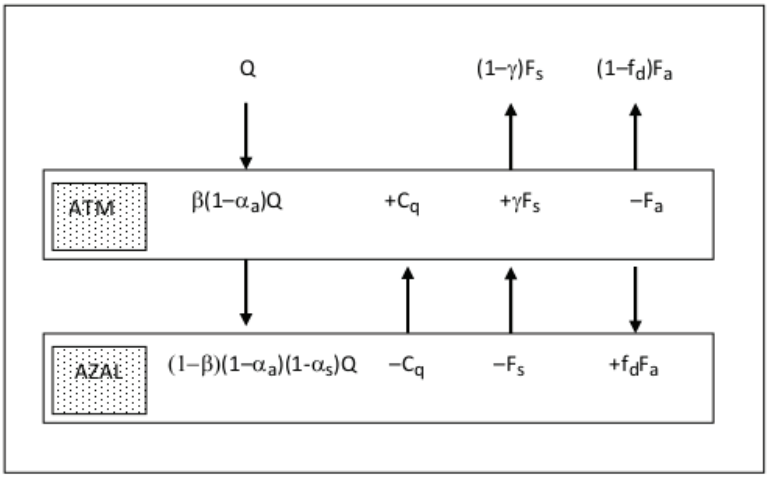
[6] Balio hau IPCC, 2007koa da, zenbait erreferentziatatik.

[7] Oraintsuko $CO_2$-aren kontzentrazioa (392,6 ppm) 2012ko batezbestekoa da, itsas gainazaleko datuen batezbestekoa (Tans eta Keeling, 2013).

[8] $CH_4$-aren kontzentrazio aurreindustrialak, hemendik: 2000-year records from Law Dome, Antarctica eta longer ice-core records, CDIACeko datu-bilduman. $CO_2$-aren, $CH_4$-aren eta $NO_2$-aren kontzentrazioen datuak, milaka urtekoak, hemen: (IPCC, 2007).
[9] Lehen balioa, Mace Head-ekoa da, Irlanda, Ipar hemisferioko latitude ertaina duen toki batekoa, bigarrena, Cape Grim-ekoa da, Tasmania, Hego hemisferioko latitude ertaina duen toki batekoa. Balio aktualak, 2011ko hileko batez besteko balioak dira. $SF_6$-aren balioak hemen: http://cdiac.ornl.gov/ftp/ale_gage_Agage/.
[10] IPCC (2007).
[11] Urtarriletik honako $SF_6$-aren datuak, hemen: 2004koak:http://cdiac.ornl.gov/ftp/ale_gage_Agage/AGAGE/gc-ms-medusa/monthly/. 1995 eta 2004 artean: http://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/airborne/index.html.
1970 eta 1999 artean (Sturges *et al.,* 2000): http://cdiac.ornl.gov/trends/otheratg/sturges/sturges.html.

Klima-modelo sinple bat, «jostailuzkoa» (Barker eta Ross, 1999)

Eredu honetan kontsideratzen da planeta osoa, soil-soilik, bi geruzez osotuta dagoela: bata atmosfera, eta bestea lurraren gainazala, eta haien artean dauden eta kanpoaldearekin dagoen erradiazio-fluxuak ondoko eskeman adierazten dira. Modelo prezisuagoetan atmosfera hori hainbat geruzatan egongo zitekeen bananduta, geruza-kopurua gero eta handiagoa izanik soluzioraino konbergitu arte: hau da, geruza gehiago gehitzerakoan aldaketa esanguratsuak ematen ez diren arte. Erradiazioaren transferentziaz gain, Zirkulazio Orokorreko modeloek masaren, energiaren eta momentuaren kontserbazioaren ekuazioak inklituko zituzketen.



ENERGIAREN BALANTZEAK

1. Bi geruzadun modelo honetan, uhin-luzera laburreko eguzkiko energiak, $Q$, sistemaren gainean erasotzen du, eta atmosferak frakzio bat, $\alpha_a$, islatzen du; atmosferak beste frakzio bat, $\beta$. absorbatzen du, eta enparaua gainazaleraino transmititzen da, non frakzio bat, $\alpha_s$, islatzen baita, eta beste guztia absorbatu egiten baita.
2. Gainazala $T_s$ tenperaturan badago, IR erradiazioa egotziko du, Stefan-Boltzmann legearen arabera, $F_s = \sigma T_s^4$. Uhin-luzera luzea duen erradiazio honen frakzio bat, $\gamma$, atmosferak absorbatzen du, eta enparaua espazioan galtzen da.
3. Atmosferak aipatutako erradiazioa absorbitu egiten du, eta ondorioz, beroketa bat eta uhin-luzera luzeko erradiazioaren emisio bat eragiten du. Demagun emisio-abiadurak atmosferaren tenperaturaz dependitzen duela Stephan-Boltzmann legearen arabera: $F_a = 2\,\sigma\,T_a^4$ (2 faktorea agertzen da zeren eta erradiazioa bai gora eta bai behera zuzenduta baitago, hau da, bi gainazal baleude moduan).
4. Bukatzeko, konbekzio turbulentuz, beroa eta ur-lurruna garraiatzen dira gainazaletik atmosferara, eta energiaren fluxua $C_q$ moduan adierazten da (bero sorra barne).

Irudiaren eskemaren laguntzarekin, ondoko bi ekuazio diferentzialek emango dute bi geruzen arteko energia-trukearen abiadura:

$$\textit{Atmosfera}: \quad \frac{dE_a}{dt} = \beta(1-\alpha_a)Q + C_q + \gamma\sigma T_s^4 - 2(1-f_d)\sigma T_a^4 \qquad (1)$$

$$\textit{Gainazala}: \quad \frac{dE_s}{dt} = \beta(1-\alpha_a)(1-\alpha_s)Q - C_q - \sigma T_s^4 + 2f_d\sigma T_a^4 \qquad (2)$$

non $f_d$, gainazalera zuzenduta dagoen atmosferako emisioaren frakzioa baita.

**Oreka erradiatiboa** suposatuz, bi ekuazio horiek berdindu egiten dira, eta, ebazpena egiteko, parametro desberdinen balio zentzuzkoak beharko dira.

PARAMETROEN EBALUAZIOA

1. $Q$, atmosferaren kanpoaldera erasotzen duen eguzkiko erradiazioa, eguzki-konstantearen laurdena, hots, $Q = 343\ \mathrm{W \cdot m^{-2}}$ (ikus §1.7).

2. β, atmosferak absorbatzen duen Q-ren, eguzkiko erradiazioaren, frakzioa, eta horren balioa $\beta = \frac{75,5}{343} = 0,22$ da (ikus 1.2. taula eta 1.9. irudia).

3. $\alpha_a$, atmosferak islatzen duen eguzkiko erradiazioaren frakzioa, hots, atmosferaren albedoa, eta hodeien estalduraren, $f_c$, funtzioa da; hodeien albedoarena, $\alpha_i$; hodei gabeko airearen albedoarena, $\alpha_{a0}$. Suposatuz $f_c = 0,62$; $\alpha_c = 0,40$; eta $\alpha_{a0} = 0,05$ direla, zera lortzen da:

$$\alpha_a = f_c\alpha_c + (1 - f_c)\alpha_{a0} = 0,62x0,40 + (1 - 0,62)0,05 = 0,267$$

4. $\alpha_s$, gainazalaren albedoa da; horrek elurraren/izotzaren albedoa, $\alpha_i$, bere barnean hartzen du, baita gainazal gorriaren albedoa ere, $\alpha_r$, ondoko adierazpen enpirikoaren arabera:

$$\alpha_S = \alpha_i + (\alpha_r - \alpha_i)\frac{1}{2}\left[1 - \tanh\left\{-\left(\frac{250 - T_S}{20}\right)\right\}\right] \quad \text{non } \alpha_i = 0,70 \text{ eta } \alpha_r = 0,10$$

5. Beroaren fluxu konbektiboa, $C_q$, ondoko ekuazio enpirikoaren bidez adieraz daiteke:

$$C_q = C_{q0}(T_s / T_{s0})^t$$

non $T_{s0} = 288$ K, gainazalaren erreferentzia-tenperatura baita, $C_{q0}$, fluxu konbektiboa da (99,5 $\mathrm{W \cdot m^{-2}}$) $T_{s0}$ tenperaturan, eta $t$, parametro doigarri bat, haren balioa $t = 1,0$ (ikus berriro 1.9. irudia).

6. γ, atmosferak, hodei gabe, absorbatzen duen lurrazaletik datorren uhin-luzera luzeko erradiazioaren frakzioa; prozesu honen bidez negutegi-gasek eragiten dituzte aztertzen ari garen ondorioak. IR argi monokromatikaren kasurako, aire garbian, frakzio hau, printzipioz, Lambert-Beer legearen bidez kalkula zitekeen, baina, nahiz eta kalkulu hauek egiteko teknikak egon, bat bera ere ez da praktikoa orain garatzen ari garen «jostailu-modelo» batentzat; horregatik, ondoko adierazpen enpirikoa erabiliko da, $CO_2$-aren eta $H_2O$-aren kontzentrazio aldakorrentzat, eta estratosferako $O_3$-aren kantitate finko batentzat:

$$\gamma \approx \left\{1 - \exp\left[0,082 - \left(2,38p_{H_2O}H_{H_2O}H_r + 40,3f_{CO_2}\right)^{0,294}\right]\right\}$$

$f_{CO2}$, $CO_2$-aren nahaste efektiboaren erlazioa da (adibidez, $f_{CO2} = 3{,}5 \times 10^{-4}$ balioa, 350 ppmv balioari dagokio); $H_f$, airearen hezetasun erlatiboa da; $p_{H2O}$, uraren saturazio-presioa da, barretan, Clausius-Clapeyron ekuazioak $T_s$-aren funtzioz ematen duena:

$$p_{H_2O} = 1{,}76x10^6 \exp(-5318/T_S) \qquad \text{bar}$$

$H_{H_2O}$ parametroa, ur-lurrunaren eskala-altura baita, km-tan (gogoratu (1.13)). Suposatu egingo da $H_r = 0{,}80$ eta $H_{H_2O}$ direla.

7. $f_d$, atmosferak irradiatzen duen, eta gainazalera iristen den, uhin-luzera luzeko energiaren frakzioa da. Pentsa zitekeen haren balioa 0,50 zela, baina atmosfera konplexuagoa da (gogoratu, beste puntu batzuen artean, partikulek dispertsatutako erradiazioaren asimetria-parametroa, $g$ (2.21. irudia eta (2.18) erlazioa)); balio estimatua $f_d = 0{,}69$ da.

$T_s$-REN EBALUAZIOA

Parametro horiek guztiak (1) eta (2) ekuazioetan ordezkatuz, orekan bi energia-fluxuak berdindu egingo dira, eta (1) eta (2) berdinduz, ekuazio bat lortzen da, $T_s$ eta $f_{CO2}$ ezezagunekin, eta ekuazio horretatik lortu ahal izango dira $T_s$-ren balioak $f_{CO2}$-ren balio etorkizunentat.

## *7.10. ERAGIN EZ-ZUZENAK*

Klimaren aldaketaren gaineko kezkak zera eragin du, azken denboretan konposatu askoren bortxatze erradiatiboak neurtzea, batez ere aurreikusten bada haien kontzentrazioa etorkizunean handiagoa izango dela. Horrela, Highwood-ek eta kolaboratzaileek HSMen (Hidrokarburoak Salbu Metano) bortxatze erradiatiboak neurtu dituzte, eta balio global hurbildu moduan 0,015 W $m^{-2}$ lortu dute, hots, beste berotegi-gasen balioen % 1 baino gutxiago, eta, kontuan hartuta haien egonaldi-denborak, atmosferan, laburrak direla —4.1. taulan hidrokarburo batzuentzat ikusi zen moduan—, baxuak izango dira, halaber, haien GWPak (Global Warming Potential); agian azetilenoa izan daiteke potentzial handiena daukana HSM guztien artean, $CO_2$-arekiko balioa, 12 gutxi gorabehera, 100 urteko horizontean, txikia, baina metanoarekin edo $CH_3Br$-arekin konparagarria; azken hau 7.4. taulan ez da sartu daukan intzidentzia erreala txikia delako (Highwood *et al.,* 1999). Evans-ek eta Puckin-ek, beste adibide moduan, azido nitrikoaren bortxatze erradiatiboa determinatu dute, Ipar hemisferioko latitude ertainetan, eta 0,055 W·$m^{-2}$-ko balioa lortu dute; horrek iradokitzen du troposferako ozonoarekin asoziaturiko bortxatze erradiatiboaren ia % 50ean parte har dezakeela (Evans eta Puckin, 2001). Adibideak amaigabeak dira, eta horregatik azken adibide bat aipatuz bukatuko da, adibide

horrek duen interes didaktiko-praktikoagatik. Interes hori, edozein gasen bortxatze erradiatiboa edo berotze potentzial globala ebaluatzeko posibilitatea da, haren IR absortzio-espektroaren determinazio esperimentaletik abiatuta (Elrod, 1999). Testuinguru horretan, Elrod-ek adierazten duenez, nahikoa da kalkulu-orri sinple bat aplikatzea ondoko bi datu multzoei: gasaren IR absorzio-espektroaren datuei, 500-1.500 $cm^{-1}$ tartean, (leihoa baino tarte zertxobait handiagoa), eta 1 ppb-eko kontzentrazio-gehikuntza batek eragindako bortxatze erradiatiboaren balioei, atmosferatik ateratzen den batez besteko erradiazioaren uhin-luzeraren funtzioz determinatuta (Pinnok *et al.,* 1995). Puntu honek duen interes praktikoagatik, jatorrizko erreferentzietara joatea gomendatzen da.

Nahiz eta ohiko berotegi-gasen emisioek eragindako Berotze Zuzenaren Potentziala ondo ezagutu, arazoak agertzen hasten dira aerosolen efektuak tratatzen direnean, eta gehiago problema osoaren konplexutasunean barneratzen denean. Problema osoa ez da hain ondo ezagutzen, zeren eta, entitate absorbatzaile-emisoreen ondorio zuzenei, efektu ez-zuzenak gehitu egin behar zaizkie, kuantifikatzeko zailak direnak, ustekabeak batzuetan eta sotilak besteetan. Testu honetan ikusi izan denez, atmosferako kimika konplexua da, prozesuak ez dira independenteak eta erreakzio jakin batek beste prozesu askoren abiaduraren gainean eragin dezake. Adibide moduan, 7.1. taulak erakusten duen moduan, jakina da $CH_4$-aren iturrietatik askok jatorri bakterianoa dutela; tenperaturaren gehikuntza batek prozesu bakterianoen erreakzio-abiadura handitu egingo du, metanoaren kontzentrazioan gehikuntza bat ekarriz; baina, 7.1. taulan ere erakutsi zenez, jakina da metanoaren hustubide nagusia OH erradikalak direla. Metanoaren kontzentrazioaren gehikuntzak eragingo du OH-aren kontzentrazio atmosferikoan (gutxituz) eta $CO_2$-aren eta $H_2O$-aren kontzentrazioetan ere (handituz). OH-a oxidatzaile nagusia da, eta aldaketak direla eta, $OH \leftrightarrow HO_x$ zikloa aldatuta geratuko da, eta halaber, $NO_x$-aren zikloak.

Atmosferako prozesuen interdependentziak eragindako efektu ez-zuzenen lerroan sakonduz, KOLak berotegi-gas moduan kontsideratu beharko lirateke, zeren eta berotegi-gasen prekurtsore moduan aritzen dira (Collins *et al.,* 2002). Horrela, haiek atmosferako oxidazio-prozesuak eragingo dituzte, gorago aipatu den moduan, $OH \leftrightarrow HO_x$ zikloaren gainean, haien atmosferako kontzentrazioak gutxituz, eta horregatik, alde batetik, $CO_2$ eta $O_3$ berotegi-gasak sortzen dituzte (ikusi 4.29 taulan KOL batzuen PCFOak); eta bestetik, erradikalen atmosferako kontzentrazioak gutxitzen direnez, metanoaren atmosferako oxidazioa moteldu egingo da, haren kontzentrazioa handiagotuz. Beraz, printzipioz berotze globalaren aurrean inokuoak diren gasak atmosferan agertzeak, hiru berotegi-gasen atmosferako kontzentrazioa areagotzen du, hots, $O_3$-a, $CH_4$-a eta $CO_2$-a.

Gainera, sortu den $CO_2$-ak troposfera berotzen du, baina estratosfera hoztu, bertatik eta IR erradiazioa efizientzia altuz espaziora irradiatzen du. Efektu horrek estratosferako tenperaturen profila alda dezake, eta potentzialki ondorio esanguratsuak izan ditzake zirkulazio-prozesu atmosferikoetan. Baina, are gehiago, estratosferako

tenperaturaren gutxipen horrek, ur-lurrunaren kontzentrazioaren handiagotzearekin, ozonoaren suntsipena ekarriko du, zeren eta ur-lurrunaren kontzentrazioa, hein handi batean, aerosol hidratatuak formatzeko beharrezkoa diren tenperatura aski baxuak lortzearen menpean baitago, eta aerosol horien gainean ozonoaren suntsipena eragiten duten prozesu heterogeneoak hasten dira (Kirk-Davidoff *et al.,* 1999). Horrela ikusten da nola bortxatze erradiatiboak probokatzen dituen erantzun-mekanismo batzuk, eta hauek prozesua berrindartzen dute (berrelikadura positiboa) edo prozesuaren kontra aritzen dira (berrelikadura negatiboa). Berrelikaduraren mekanismo nagusien artean, hauek aipa daitezke (Barker eta Ross, 1999):

1. Ur-lurrunaren berrelikadura. Berotegi-efektuak eragindako berotzearen kausaz, ur gehiago lurrunduko da, eta atmosferan ur gehiago egongo da. Ur-lurruna berotegi-efektua duen gas bat denez, ondorioa zera da, negutegi-efektua duen gas baten emisioak negutegi-efektua duen beste gas baten (ur-lurruna) kontzentrazioaren handitzea dakar. Berrelikadura positiboa da.

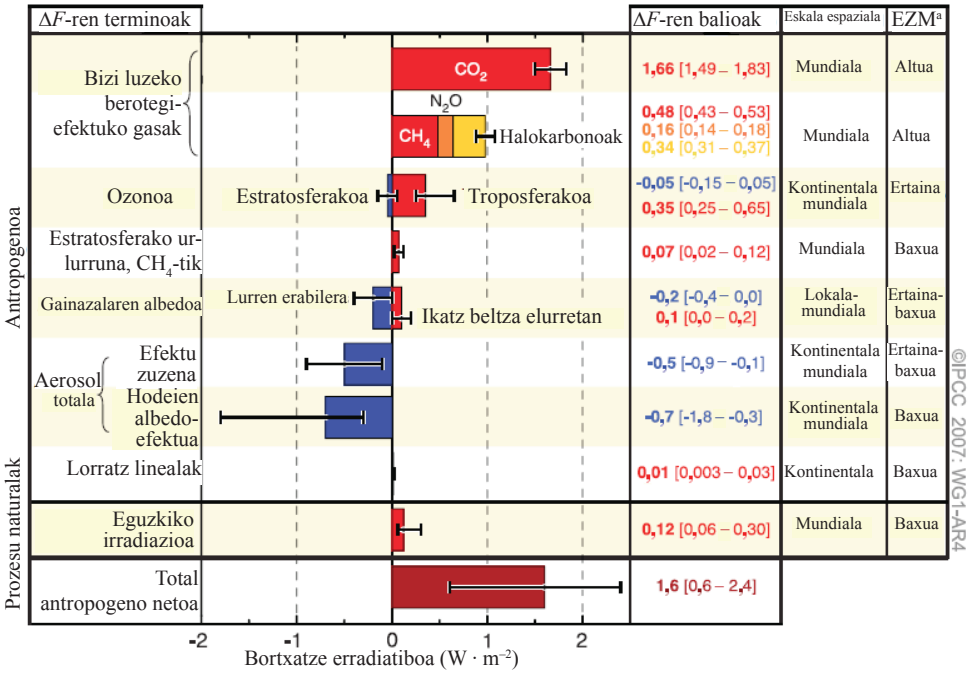
2. Elur/izotz albedoaren berrelikadura. Klima epelago batek elur eta izotz gutxiago eragiten du, albedoa gutxituz: berrelikadura positiboa. Hala ere, zirkulazio atmosferikoa eta egonkortasun atmosferiko polarra aldatuta gera daitezkeenez, egoera globala analizatzea zaila da.

3. Hodeien berrelikadura. Hodeiek beroketa eragiten dute, zeren lurreko erradiazioak ihes egitea eragozten baitute: berrelikadura positiboa; baina eguzkiko erradiazioa islatuz, albedoa handiagotzen dute, hau da: berrelikadura negatiboa. Emaitza netoa, batez bestekoa lurraren gainazalera hedatuz, hoztea eragitea dela dirudi, hau da, berrelikadura negatiboa. Hala ere, erradiazioaren bortxaketa era esanguratsuan handitzen bada, analisia korapilatu egiten da, zeren eta, nahiz eta berotzeak hezetasuna handiagotu egiten duen, tenperatura altuagoek hodei-estaldura gutxitu egin dezakete. Antzera, berotzeak hodeien ur-edukia handiagotu egin dezake, eguzkiaren islatzearen efizientzia areagotuz, eta, halaber, IR erradiazioaren absortzioaren efizientzia areagotuz. Kontu hau guztiau konplexua da eta ez ongi ezaguna.

7.18. irudian ematen da bortxatze erradiatiboaren prozesu desberdinen gainean dagoen ulertze zientifikoaren maila, 1750etik hona. Irudian bortxatze erradiatiboak ematen dira; bortxatze horiek gertatzen dira zenbait gasen konposizio atmosferikoaren aldaketen kausaz; lurraren gainazalaren alterazioaren kausaz (albedoa); lurzoruaren erabileran egondako aldaketaren kausaz; eta eguzkiaren bariazioaren kausaz. Ez dira ematen erupzio bolkanikoen kausaz gertatzen diren bortxaketa erradiatiboak, zeren haien eragina soilik urte gutxi batzuetakoa ohi da. Errektangeluek bortxatze erradiatiboen estimazioak adierazten dituzte, eta lerro bertikalek, estimazio-tarteak; azken horiek argitaratutako datuetan dagoen dispertsiotik ondorioztatuak. Ikusten denez, ezagutza-maila asko aldatzen da bortxaketa batzuetatik besteetara. Are gehiago, errektangelu positiboen eta negatiboen baturak ez du adierazi nahi

sistema klimatikoaren bortxatze erradiatibo globala, zeren eta substantzia batzuen bortxatzearen eragina maila global batean agertzen den artean (troposferan ongi nahastuta daudelako), beste substantzia batzuen bortxatze erradiatiboek soilik eragiten dituzte eskualdeko perturbazioak, eta hori izango litzateke aerosolen kasua, konposizio desberdina baitute ikertu nahi den Lurraren tokiaren arabera.

Iruditik deduzitzen den moduan, klimaren aldaketaren gainean aerosolek duten eraginaz ezagutza zientifikoaren maila apala da, batez ere efektu ez-zuzenei dagokienez. Iruditik atera daitekeen ondorioa zera da, aerosolek bortxatze negatiboa eragiten dutela dirudi, baina haren magnitudea ikerketa askoren gaia da. Adibide gisan, 7.5 taulan, 1997 eta 2001 artean argitaratu diren lan askoen emaitza batzuk baino ez dira ematen. Ordutik hona aerosolen efektuen gaineko ezagutza areagotu egin da, eta ezagutza horren ondorioak IPCCk bere *Fourth Assessment Repoort* delakoan emandako konklusioetan ikus daitezke, eta hurrengo §7.11ko iii) puntuan laburbilduko dira.




(ª EZM: Ezagutza Zientifikoaren Maila).

**7.18. irudia. Batez besteko bortxatze erradiatibo mundiala, 2005ean (IPCC, 2007), egokitua.**

**7.5. taula. Bortxatze erradiatiboaren estimazioak atmosferaren goialdean, sulfatozko aerosolen eta aerosol karbonazeoen nahasteen kausaz.**

| Erreferentzia | KOAk barne [a] | Biomasaren erreketa barne | $\Delta F$, W·m$^{-2}$ | Nahaste mota [b] |
|---|---|---|---|---|
| (Schult *et al.,* 1997) | Ez | Bai | –0,2 | K |
| (Haywood *et al.,* 1997) | Ez | Ez | –0,18 | K |
| (Haywood *et al.,* 1997) | Ez | Ez | +0,02 | B |
| (Haywood eta Ramaswamy, 1998) | Ez | Bai | –0,4 | K |
| (Penner *et al.,* 1998) | Bai | Ez | –0,65 - –0,35 | K |
| (Penner *et al.,* 1998) | Bai | Bai | –0,88 - –0,49 | K |
| (Penner *et al.,* 1998) | Bai | Bai | –0,75 - –0,30 | B |
| (Hansen *et al.,* 1998) | Bai | Bai | –0,42 | K |
| (Haywood *et al.,* 1999) | Bai | Bai | –1,57 | K, Zeru klarua |
| (Mhyre *et al.,* 1999) | Ez | Ez | –0,16 | K |
| (Mhyre *et al.,* 1999) | Ez | Ez | –0,10 | B |
| (Cooke *et al.,* 1999) | Bai | Ez | +0,15 | Sulfatorik ez |
| (Tegen *et al.,* 2000) | Bai | Ez | –0,51 - +0,12 | K |
| (Jacobson, 2000) | Bai | Bai | +0,27 | K, IB efektua [c] |
| (Jacobson, 2000) | Bai | Bai | +0,54 | IB nukleoan, IBE[d] |
| (Jacobson, 2000) | Bai | Bai | +0,78 | B, IBE |
| (Kiehl *et al.,* 2000) | Ez | Ez | –0,56 | Sulfato aerosolak soilik |
| (Jacobson, 2001a) | Bai | Bai | +0,31 | K , IBE |
| (Jacobson, 2001a) | Bai | Bai | +0,62 | B , IBE |
| (Jacobson, 2001b) | Bai | Bai | –0,12 | IB nukleoan, hodeiekin |

[a] KOA = karbono organikoaren aerosolak; [b] B = Barne-nahastea; K = Kanpo-nahastea;
[c] IB = Ikatz Beltza; [d] IBE = Ikatz Beltza Efektua.

## *7.11. IRAGARPENAK BEROKETA GLOBALAREN GAINEAN*

Zientzialariak bereziki, eta herritarrak oro har, kontziente dira nola gehitzen doazen urterik urte bortxatze erradiatiboa eragiten duten jatorri antropogenikoko $CO_2$-aren eta beste gasen emisioak, eta nola, horien ondorioz, klimaren aldakuntza gertatuz doan. Hemen ematen da *Forth Assessment Report of Working Group I of the IPCC* txostenaren laburpena, eta horrek lagunduko du klimaren aldaketaren aurrekariak, gaur-gaurko neurriak eta etorkizunerako prospekzioak ulertzen eta perspektiba egokian jartzen (IPCC, 2007a).

*i.- Oharrak klimaren aldaketaren gainean*

**Sistema klimatikoaren beroketa zalantzarik gabekoa da, eta hori ondorioztatzen da behatutako airearen eta ozeanoen tenperaturen batez**

**besteko mundialen handitzeengatik, elurren eta izotzen fusio orokorragatik eta itsas mailaren batez besteko mundialaren goratzeagatik.**

1995 eta 2006 arteko hamabi urteetatik hamaika daude inoiz erregistratu diren urte beroenen artean, gainazaleko munduko tenperaturaren erregistro instrumentalak 1850etik hona egindakoak dira, eta ehun urtetarako (1906-2005) joera lineala 0,74 [±0,14] °C-koa da. 1956 eta 2005 arteko beroketa lineala, hamarkadako, 0,13 [±0,03] °C izan da, hots, beroketa hori 1906tik 2005erako ehun urteetako beroketaren ia bikoitza izan da. Tenperaturaren gehikuntza hau planeta osoan zehar banatuta dago, eta handiagoa da ipar latitude altuetan: azken ehun urteotan, eskualde artikoetako batez besteko abiadura munduko tasaren ia bikoitza izan da, eta eskualde terrestreak bizkorrago berotu dira eskualde ozeanikoak baino. Ozeanoetan ere tenperaturak igo dira, gutxienez, 3.000 metroko sakoneretaraino, eta sistema klimatikora gehitu den beroaren % 80 baino gehiago ozeanoek absorbatu dute. Globoetatik eta sateliteetatik egindako behe-troposferaren eta troposfera ertainaren tenperaturen behaketekin arestian egindako azterketek zera erakutsi dute: haietan gertatutako beroketa-tasak lurrazalean behatutakoen parekoak direla.

Itsas mailen goititzeak beroketarekin ados datoz, batez besteko abiadura 1,8 [±0,5] mm urtekoa izanik 1961 eta 2003 urteen artean; eta 3,1 [±0,7] mm urtekoa 1993 eta 2003 urteen artean. 1993tik abiatuta, itsas mailaren goratzearen aportazio guztien % 57 ozeanoen dilatazio termikoagatik izan da, gutxi gorabehera, glaziarren eta itzotz-kaskoen gutxipenen aportazioa % 28koa izan da, gutxi gorabehera, eta, enparaua, poloetako izotz-geruzetan gertatutako galerengatik izan da.

Elurren eta izotzen hedaduran behatutako gutxipena ere bat dator beroketarekin. 1978tik lortutako datuek adierazten dute ezen, urteko batezbestekoan, itsas izotz artikoen hedadura gutxitu egin dela % 2,7 [±0,6], hamarkadako, eta udan, neurri handi batean, noiz gutxipena % 7,4 [±2,4], hamarkadako, izateraino iritsi baitzen. Batez beste, mendi-glaziarrak eta elur-estaldura bi hemisferioetan gutxitu egin dira. 1900etik hona, urtaroen arabera izoztutako lurzoruaren hedadura maximoa % 7 inguru gutxitu da Ipar hemisferioan, eta gutxipenak % 15eraino iritsi dira udaberrietan. Oro har, laurogeiko hamarkadatik hona, eskualde artikoko permafrostaren goi-geruzaren tenperaturak 3 °C igo izan dira.

Behatu dira, halaber, epe luzeko aldaketa ugari klimaren beste aspektu batzuetan. 1900 eta 2005 urteen artean, prezipitazioak nabarmenki ugaritu egin dira Ipar eta Hego Ameriketako ekialdean, Ipar Europan eta Asia zentralean eta septentrionalean; aldiz, gutxitu egin dira Sahelean, Mediterraneoan, Hego Afrikan eta Hego Asiako eskualde batzuetan. Mundu osoari begira, lehorteek erasandako azalera, **seguruenik** handitu egin da hirurogeita hamarreko hamarkadatik hona. Halaber, azken berrogeita hamar urteotan, zenbait muturreko fenomeno meteorologiko maiztasunez edo/eta intentsitatez aldatu egin dira, eta **oso probablea** da: a) egun hotzak, gau hotzak, zurdak eta antzigarrak hemendik aurrera eta Lurraren eskualde gehienetan

maiztasun gutxiagokoak izatea; aldiz, egun eta gau berotsuak gero eta sarriago gertatuko dira; b) bero-boladak sarriagoak izango dira Lurraren eskualde gehienetan; c) Prezipitazio intentsuen maiztasuna (edo prezipitazio intentsuen proportzioa prezipitazio guztiekiko) areagotu egin da eskualde gehienetan; d) itsas mailaren goratze berealdikoak areagotu egin dira munduko leku ugaritan 1975etik hona. Zikloien gainean, behaketek argi uzten dute aktibitate zikloniko tropikal intentsuaren gehikuntza Ipar Atlantikoan, gutxi gorabehera 1975etik hona, eta, halaber, badirudi adierazten dutela aktibitate horren gehikuntza beste eskualde batzuetan, non datuen kalitatea nolabaitekoa baita.

Batez beste, azpiatal honen laburpen gisan, esan daiteke Ipar hemisferioko tenperaturak, XX. mendeko bigarren erdian, seguruenik, azken 500 urteetako edozein 50 urtetako periodoko tenperatuak baino altuagoak izan dira, eta oso probablea da, gutxienez azken 1.300 urteetako tenperatura altuenak izatea. Kontinente guztietan eta ozeano gehienetan lortutako behaketek agerian utzi dute ezen eskualdeetako klimaren aldaketek, eta bereziki tenperaturen gehikuntzak, sistema natural askori erasan egin dietela. Sistema naturaletan gertatutako aldaketen deskripzioa ez da egingo zeren hori kapitulu honen helburutik at baitago.

*ii.- Aldaketaren zergatikoak*

Berotegi-efektuko gasen (BEG) eta aerosolen kontzentrazioetan gertatutako aldaketek, lurraren estalkian gertatutakoek eta eguzkiko erradiazioan gertatutakoek alteratu egin dute sistema klimatikoaren energia-balantzea, eta klimaren aldaketaren abiapuntu-faktore izan dira. Horiek guztioriek eragina dute erradiazioaren absortzioan, dispertsioan eta emisioan, bai atmosferan eta bai Lurraren gainazalean, **sistema klimatikoaren bortxatze erradiatiboan nagusi izanik egonaldi luzeko BEGak ($CO_2$-a, $CH_4$-a, $N_2O$-a eta halokarbonoak)**, giza aktibitateak sortuak direnak, eta haien atmosferako kontzentrazioak areagotu egin dira zeren emisioen magnitudea handiagoa baita hustuketa-prozesuak baino. Aro Aurreindustrialetik abiatuta, BEGen emisio mundialak % 70 gehitu egin dira 1970 eta 2004 urteen artean. Karbono dioxidoa ($CO_2$-a) da BEG antropogeniko garrantzitsuena, eta 1970-2004 tartean, haren urteko emisioak, gutxi gorabehera, % 80 gehitu dira, eta BEG antropogeniko guztien emisioen % 77 suposatzen dute. 1995-2004 hamarkadan, $CO_2$-baliokideen emisioen hazkunde-abiadura askoz handiagoa izan zen (0,92 Gt $CO_2$-baliok. urteko) aurreko 1970-1994 periodokoa baino (0,43 Gt $CO_2$-baliok. urteko). 1970 eta 2004 urteen artean, BEGen hazkunde garrantzitsuena energiaren horniduraren sektoretik, garraiotik eta industriatik dator, eta, aldiz, etxebizitzaren eta merkataritzaren sektorea, silbikulturakoa (deforestazioa barne) eta nekarazitzakoa motelago hazi dira. $CO_2$-aren, $CH_4$-aren eta $N_2O$-aren kontzentrazioak era nabarian hazi dira munduko atmosferan giza aktibitateen kausaz 1750etik hona, eta gaur egun askozaz handiagoak dira balio aurreindustrialak baino, azken horiek zehaztu dira milaka urtetan metatutako izotz-nukleoen analisiaz. 2005ean, $CO_2$-aren eta $CH_4$-aren atmosferako kontzentrazioek era nabarian gainditu zituzten azken 650.000 urteetako

balio naturalen tarteak. $CO_2$-aren kontzentrazioen gehikuntza mundialaren zioa, hein handi batean, jatorri fosileko erregaien erabilera da, eta ekarpen txikiago bat —baina hautemangarria— lurraren erabilera-aldaketa izan da. Oso litekeena da $CH_4$-aren kontzentrazioan behatu den gehikuntza, nagusiki nekazaritzagatik eta erregai fosilen erabileragatik izatea. $N_2O$-aren kontzentrazioaren gehikuntzaren zergatikoa, batez ere, nekazaritza-jarduera da. $CO_2$-aren kontzentrazioa, munduko atmosferan, areagotu egin da, balio aurreindustriala gutxi gorabehera 280 ppm izanik, 2005eko 379 ppm-ra pasatuz. Azken hamar urteotan, $CO_2$-aren kontzentrazioen urteko hazkunde-abiadura (1995-2005 tartearen batezbestekoa: 1,9 ppm urteko), handiena izan da atmosferako neurketa zuzen eta jarraituak egiten hasi zirenetik (1960-2005 tartearen batezbestekoa, 1,4 ppm urteko), baina urtetik urterako aldakortasunaren pean. $CH_4$-aren kontzentrazioa, munduko atmosferan, areagotu egin da, balio aurreindustriala gutxi gorabehera 715 ppb izanik, 2005eko 1732 ppb-ra pasatuz. Laurogeita hamarretako hasierako urteetatik hona hazkunde-tasak gutxitu egin dira emisio totalekin (iturri antropogenikoen eta naturalen batura) bat etorriz, emisio horiek ia konstanteak izan baitira periodo horretan. $N_2O$-aren kontzentrazioa, munduko atmosferan, areagotu egin da, balio aurreindustrialekin erkatuta, 270 ppb-tik, gutxi gorabehera, 2005eko 319 ppb-ra. Halokarbono ugarien kontzentrazioa (hidrofluorokarbonoak barne), aro aurreindustrialeko balio ia nuluetatik abiatuta handiagotu egin da, batez ere giza jardueraren kausaz.

7.3., 7.5., 7.6. eta 7.7. azpiataletan, aipatu diren BEGen emisioen bilakaeraren datu eguneratuagoak eta zehaztuak eman dira, haien iturriak eta, kasuren batean, haren jatorri geografikoa.

*iii) Bortxatze erradiatiboak eta sentsibilitate klimatikoa*

Konfiantza-maila altu batekin, giza jardueren efektu netoa, 1750etik hona, batez beste, munduko tenperaturaren gehikuntza bat izan da, eta bortxatze erradiatiboaren balioa, +1,6 [+0,6 eta +2,4 artekoa] W $m^{-2}$ (7.18. irudia). $CO_2$-aren, $CH_4$-aren eta $N_2O$-aren gehikuntzen kausazko bortxatze erradiatiboa +2,3 [±0,2] W $m^{-2}$-tan estimatzen da, eta haren hazkunde-tasa, aro industrialean, iritsi da, seguruenik, 10.000 urte baino gehiagokotik hona aurrekaririk gabeko balio batera. 1995 eta 2005 artean, $CO_2$-ak eragindako bortxatze erradiatiboa % 20 handiagotu zen, eta horrek suposatzen du aldaketa hori nabariena dela, gutxienez azken berrehun urteetako edozein hamarkadatan pairatutako aldaketarekin erkatuta. Aerosolen kasuan, ekarpen antropogenikoek (batez ere sulfatoak, karbono organikoa, karbono beltza, nitratoak eta hautsa), denek batera, hozte-efektua eragiten dute, bortxatze erradiatibo zuzen totala –0,5 [±0,4] W $m^{-2}$ izanik, eta hodeien albedoagatiko bortxatzea eta bortxatze zuzena –0,7 [–1,8 eta –0,3 artean] W $m^{-2}$ egonik. Aerosolek prezipitazioetan ere eragiten dute. Balio horien aurrean, eguzkiko irradiantziaren aldaketak, 1750etik hona, bortxatze erradiatibo txiki bat eragin duela estimatzen da, +0,12 [+0,06 eta +0,30 artean] W·$m^{-2}$ baliokoa, hau da, *Third Assessment Report* (TIE) txostenean ematen zenaren erdia baino gutxiago.

Ohartarazi egin behar da ezen 7.18. irudiko $\Delta F$-ren balioen gainean egin diren iruzkinak IPCCk 2007an lortutakoak direla, eta, noski, ez datoz guztiz bat 7.4. taulan emandakoekin, 2012ra eguneratuta daudenak (ikusi taula peko oharrak, non BEG desberdinen $\Delta F$-ak berrikusi diren, eta haien gaurko kontzentrazio gaurkotuak).

«Sistema klimatikoak bortxatze erradiatibo iraunkorrari eginiko erantzunaren adierazle bat, orekako egoeran, sentikortasun klimatikoa da, honela definitzen dena: $CO_2$-aren kontzentrazioaren bikoizketaren ondorioz gertatuko litzatekeen gainazalaren berotzearen batez besteko mundiala, orekako baldintzetan. TIEtik hona lortutako aurrerapenek zera antzematea ahalbidetu dute: sentikortasun klimatikoa, seguru asko, 2 °C eta 4,5 °C artean dagoela, eta estimazio onena, 3 °C ingurukoa dela, edozein kasutan, 1,5 °C baino baxuagoa izatea oso inprobablea litzatekeela. 4,5 °C baino balio askoz altuagoak baztertzea ezinezkoa den arren, balio horietarako dagoen ereduen eta behaketen arteko korrespondentzia ez da hain egokia».

Bestalde, eta §7.10ean aipatu zen moduan, «erretroefektuek areagotu edo moteldu egin dezakete bortxatze konkretu bati ematen zaion erantzuna. Giza aktibitateen kausaz emititzen den ur-lurrunak ez du ia parte hartzen bortxatze erradiatiboan. Hala ere, munduko batez besteko tenperatura handiagoa egiten den heinean, ur-lurrunaren kontzentrazioak troposferan handiagoak egiten dira, eta hori lehen mailako erretroefektu positibo bilakatzen da, baina ez klimaren aldaketaren bortxatze bat. Ur-lurrunaren aldaketak erretroefektu garrantzitsuenak dira sentikortasun klimatikoaren gainean, orekako baldintzetan, eragiten duten efektu guztien artean, eta haien mekanismoak argiagoak dira gaur egunean TIEko egunetan baino. Hodeien erretroefektuak dira ziurgabetasun-iturri nagusia. Klimaren erantzunaren erregela espazialak, hein handi batean, klimaren prozesuek eta erretroefektuek kontrolatuta datoz. Horrela, esaterako, itsaso-izotza sistemaren albedoaren erretroefektuek latitude altuetako erantzuna intentsifikatzeko joera dute. Beroketak gutxitu egiten du atmosferaren $CO_2$-aren inkorporazioa lurrean eta ozeanoetan, eta, beraz, atmosferan mantentzen den emisio antropogenikoen frakzioa handiagotu egiten da. Karbonoaren zikloaren erretroefektu positibo horrek atmosferako $CO_2$-aren gehikuntza handiagoak induzitzen ditu atmosferan, eta, noski, emisio jakinen kasuan, areagotze bat klimaren aldaketan, nahiz eta erretroefektuaren intentsitatea nabarmenki aldatzen den erabiltzen den ereduaren arabera».

Egindako laburpen horrek hitz gutxitan islatzen du zeintzuk diren gaur eguneko egoeraren aurrekariak. Premisa horietatik abiatuta, klima-etorkizuna aurreikusten saiatzen diren ereduak diseinatu dira, baina agertzen diren ziurgabetasunak ugariak dira, eta horien artean hauek aipa daitezke:

a.- Lurrean, azken 11.000 urteotan, ez da egon tenperaturaren aldaketa uniformerik, 7.2. irudian ikus daitekeen moduan, baizik eta aro hotzak eta aro epelak zoriz txandakatu dira.

b.- Oraindik ez dira ongi ezagutzen berotegi-efektua eragiten duten gas batzuen hustubideak eta haiek pairatzen dituzten prozesuak, eta, esate baterako, ziurgabetasunen artean giltza dira lurraren erabileren aldaketari lotutako $CO_2$-aren emisioak eta iturri partikularretatik emititzen den $CH_4$-a; ez-ziurrak dira, halaber, aerosolen eraginak hodeien eta prezipitazioen gainean.

c.- Datu klimatikoen estaldura mugatua da, batez ere garabidean dauden herrietan, eta zaila egiten da monitorizatzea muturreko fenomenoek eragindako aldaketak, hala nola lehorteak, zikloiak, muturreko tenperaturak, eta abar. Halaber, detektatzeko zailak dira klimaren aldaketek eragiten dituzten efektuak, bai sistema natural batzuen gainean, bai giza sistemen gainean.

d.- Itsas mailaren goratzearen iragarpenen gainean, ziurgabetasunak agertzen dira Groenlandiako eta Antartikako izotz-estalkien masen aldaketarekin erlazionatuak, ozeanoetako uretan gertatzen den beroaren penetrazioarekin erlazionatuak, eta Zirkulazio Ozeanikoan gerta daitezkeen aldaketa posibleekin erlazionatuak.

e.- Modeloak era nabarmenean bereizten dira sistema klimatikoaren erretroefektu desberdinen intentsitateen estimazioetan: hodeietakoak, karbonoaren ziklokoak eta ozeanoetara beroa emendatzeagatikoak.

*iv) Klimaren aldaketaren ondorioak*

Ziurgabetasun horiek guztiak kontuan izan arren, berotegi-efektuaren balizko ondorioak Lur planetarako hain izan daitezke garrantzitsuak ezen azken hogei urteotan oso esfortzu handiak (gizakitan eta baliabidetan) bideratu baitira iragarpen-ereduak hobetzeko eta fintzeko. IPCCk hainbat eredu aplikatu ditu berotegi-efektuko gasen XXI. mendeko emisioetara eta haien atmosferako kontzentrazioetara, eta gauza bera aerosolekin, eta lortutako datu horietatik abiatuta, klima-etorkizuna ebaluatu. Horretarako hainbat jokaleku sozio-ekonomiko-energetiko suposatu dira (IPCC, 2000):

A1.- Hazkunde ekonomiko oso bizkorra duen mundu-etorkizun bat, non munduko populazioa maximora iritsiko baita mendearen erdian, eta teknologia berrien eta efizienteagoen sarrera bizkorrarekin, eta enfasia eginez eskualdeen arteko konbergentzian eta *per capita* errenten arteko diferentzien murrizketan. Hiru jokalekutan partitzen da, diferentziak enfasi teknologikoan izanik: erregai fosilen erabilera intentsiboa (A1F1), iturri energetiko ez-fosilak (A1T) eta ongi orekatutako era guztietako iturriak (A1B).

B1.- Aurreko jokalekuaren berdina, populazioaz eta sozioekonomiaz, egitura ekonomikoen aldaketa bizkorra zerbitzuen eta informazioaren ekonomiarantz, eta teknologia energetiko garbi eta efizienteen sarrerarekin.

A2.- Mundu heterogeneo bat deskribatzen du. Eragile nagusiak autokonfiantza eta tokiko identitateen zainketa dira, populazioaren gehikuntza jarraituarekin.

Garapen ekonomikoa eskualdeka orientatua, *per capita* errentaren hazkuntzarekin eta aldaketa teknologikoak beste lerro batzuetan baino motelagoak eta zatituagoak.

B2.- A2ren analogoa, populazioari dagokionez (nahiz eta hazkunde-abiadura motelagoa izan), enfasia tokiko irtenbideetan jarriz, horizontea izanik soziala, ekonomikoa eta ingurugiroarekiko jasangarria, tarteko garapen ekonomikoarekin eta A1 eta B1 jokalekuak baino aldaketa ez hain bizkorrak, baina bai dibertsoagoak.

X. ilustrazioan, adibide gisan, IPCCk eszenatoki horietatik espero daitezkeen proiekzioak ikusten dira $CO_2$-aren emisioen gainean, tenperaturaren aldaketen gainean, prezipitazioen gainean eta jariatze-uren gainean (ur erabilgarriak); azken bi aldagaiak, 2090-2099 denbora-tarterako ematen dira, 1980-1990 tarteko balioekiko aldaketa erlatibo moduan ematen dira eta A1B eszenatoki batentzat. Nahiz eta forma grafikoan erakusten ez diren, 2090-2099 hamarkadan espero daitezkeen itsas mailen gorakadek, 1980-1990 hamarkadako balioekin konparatuz, balio-tarte bat ematen dute, B1 eszenatokiko 18-38 cm-etatik A1F1 eszenatokiko 26-59 cm-etaraino. IPCCren predikzioak honela laburbildu daitezke: «Kointzidentzia-**maila altua** dago, eta ebidentzia ugari, ezen, gaur egunean indarrean dauden klimaren aldaketaren efektuak murrizteko politikekin, eta haiek daramatzaten garapen jasangarrien praktikekin, berotegi-efektuko gasen (BEG) munduko emisioak **areagotuz joango direla** datozen hamarkadetan. Txosten Bereziko Emisio Eszenatokiek (TB-EE, SR-EE: Special Report, Emissions Scenarios) (IPCC, 2000) proiektatzen dute BEGen munduko emisioetan % 25etik % 90erainoko gehikuntza bat ($CO_2$ baliokidea) egongo dela (X.a) ilustrazioa, ezk.), suposatuz ezen jatorri fosileko erregaiek mantenduko dutela, 2030era arte gutxienez, energia-iturri moduan munduan daukaten posizio nagusia. Beste eszenatoki berriago batzuek, emisio gehigarrien murrizketen aukera aztertzen ez dutenak, antzeko emaitzak ematen dituzte. BEGen emisioek gaur eguneko erritmoan, edo handiagoan, jarraitzen badute, beroketa intentsifikatu egingo da, eta XXI. mendean zehar, munduko sistema klimatikoan aldaketa ugari gertatuko dira, **oso probablea** izanik XX. mendean behatu direnak baino magnitude handiagokoak izatea». Zehazki, eta klimaren gainean: «Datozen bi hamarkadetarako proiekzioek beroketa bat erakusten dute, gutxi gorabehera **0,2 °C-koa, hamarkadako,** TB-EEko emisioen eszenatokien zerrenda batentzat. Nahiz eta BEG eta aerosol guztien kontzentrazioak 2000. urteko mailetan konstante mantenduko baziren ere, hamarkadako 0,1 °C-ko beroketa gehigarria espero zitekeen. Data horretatik aurrera, proiekzioek gero eta gehiago dependitzen dute eszenatoki desberdinez (ikus X.a) ilustrazioa, eskuinean)».

Eskualde mailan: «**Oso probablea** da ezen latitude altuetan prezipitazioa handiagoa izatea, eta seguru asko lurreko eskualde subtropikal gehienetan gutxituz joatea (ikus X.b) ilustrazioa), eta hori espero da A1B eszenatokian oinarritutako modelo askoren batezbestekotik. Latitude septentrional altu gehienetan beroketa maximo bat gertatuko da lur lehorrean, eta minimoa Ozeano Australaren gainean eta Ipar Atlantikoaren iparraldean. Aurreikusten da, halaber, uzkurketa bat elurraren

estalduraren hedaduran, eta handiagotze handiak permafrost-eskualde gehienetako desizozte-lodieretan. Halaber,TB-EE eszenatoki guztietan, itsas izotzen atzerapen bat gertatuko litzateke, bai Artikoan eta bai Antartikan. **Oso probablea** da muturreko balioen frekuentzia areagotzea, bero-boladena eta prezipiazio intentsuena. Ekaitz estratropikalen traiektoriak poloetarantz abantzatuko lirateke, eta horrekin haizeen, prezipitazioen eta tenperaturaren ereduak aldatu egingo lirateke». X. ilustrazioan erakusten dira klimaren aldaketak aurreikusten dituen proiekzio batzuk (EEA, 2012c), hainbat proiekturen ondorio direnak, eta haien artean ENSEMBLES delakoaren kalkuluak nabari dira, klimaren modeloen multzo batekin eginak, ilustrazioaren a) eta b) ataletan ematen den A1B eszenatokirako. Emaitza horien laburpen txiki bat hau izan daiteke: «Europa lehorreko tenperaturaren batez-besteko anualak, handiagoak izan dira tenperaturaren batezbesteko globala baino eta lehorraren gaineko batezbesteko globala baino arinki handiagoak. Europako lehorreko tenperaturaren batezbestekoa, azken hamarkadan (2002-2011), 1,3 °C handiagoa izan da tenperatura aurreindustriala baino, eta aurreikusita dago handiago egingo dela XXI. mendeko batezbesteko globala baino. Europako lehorraren gaineko gehikuntza, A1B eszenatokiaren arabera, 1,0 °C eta 2,5 °C artekoa izatea aurreikusten da 2021-2050 tartean; eta 2,5 °C eta 4,0 °C artekoa izatea 2071-2100 tartean; eta gehikuntza handienak, alde batetik, neguan eta Europako ekialdean eta iparraldean, eta, bestetik, udan eta hegoaldean. Ipar hemisferioko elur-estaldura, azken lau hamarkadetan, % 7 gutxitu da martxoan, eta % 11 apirilean; eta Europan, elur-masa % 7 gutxitu da martxoan, 1982tik 2009ra, gutxituz joango da XXI. mendean zehar. Europako glaziarrak erregresio argian daude: Alpeetakoek, 1850etik hona, beren bolumenaren bi herenak galdu dituzte, eta 1980tik azelerazio nabaria gertatu da. Aurreikusten da 2100ean Europako glaziarren bolumena % 22 eta % 66 artean murriztuko dela gaur eguneko egoerarekiko».

Klimaren aldaketaren ondorioen gainean gorago egin diren deskripzioak mugatu egin dira aldaketa klimatologikoen deskripziora eta iragarpenera, haiekin batera doazen aldaketa fisiko-ekologiko-sozial-ekonomikoetan sartu gabe. IPCCn (2007) argitu egiten dira maila global batean eta EEAn (2012c) Europa mailan. Nahiz eta, aurreko kapituluren batean adierazi zen bezala, monografia honen helburua ez izan kontaminatzaileek giza osasunaren gainean dituzten intzidentziak aipatzea, oraingo honetan salbuespen bat egingo da, zeren eta klimaren aldaketak giza osasunaren gainean izan ditzakeen inpaktuak oso zabalak eta anitzak izan baitaitezke, hasi inpaktu zuzenekin —tokiko eskalan eta eskala familiarrean— inpaktu ez-zuzenetaraino, eskualdeetara eta ekosistemetara hedatuak, eta efektuak sistema globalen jasangarritasunaren gainean eraginez.

Hales-ek eta kolaboratzaileek klimaren aldaketak osasun publikoren gaineko eraginez egindako berrikuspen batean adierazten dutenez, klimaren aldaketa bereizezina da ikuspuntu epimediologiko batetik eginiko aldaketa globalen ikerketetatik (Hales *et al.,* 1997). Adibide gisan, 7.6. taulan ematen da bektore desberdinek garraiatutako gaixotasunen egoera, eta haien banaketen balizko

kanbiamenduak klimaren aldaketaren arabera. Balizko klimaren aldaketek eragindako bektoreen ugaritzea edo areagotzea soilik xehetasun partzial bat da ekosistemen gainean $CO_2$-aren kontzentrazio altuek eta tenperaturaren gehikuntzak eragin ditzaketen ondorioena. Uste da $CO_2$-aren gehikuntza batek ekoizpen primarioa estimulatu egingo duela, batez ere muga hidrikoak dituzten ekosistemetan, non uraren erabileran efizientzia nabarmen areagotu egingo baita, eta, estomen konduktantziaren gutxipenaren kausaz, transpirazio-tasak gutxitu egingo dira, nahiz eta efektu hori anulatu egin daitekeen orrien gainazalen ekoizpen handiagoagatik. Beste alde batetik, landareen ehunen C/N erlazioen gehikuntza batek nutrienteen zikloaren gainean negatiboki eragin dezake. Suteak, kontuan hartu behar den beste efektu bat, areagotu egingo dira tenperaturaren gehikuntzarekin, eta uste da larriak izan daitezkeela maila global batean. Zertzelada hauek soilik argitu nahi izan dute klimaren aldaketak ekosistemen gainean gauza ditzakeen prozesuen konplexutasuna. Adibide gisan, Smith eta besteen lanean (1999), klimaren aldaketaren balizko ondorioak eztabaidatzen dira lau ekosistema zabaletan: oihanak, larreak, tundra alpino artikoa eta basamortuak.

**7.6. taula. Bektoreek kutsatutako gaixotasunen banaketaren alterazioa[a].**

| Gaixotasuna | Bektorea | Populazioa arriskuan (milioiak) | Kasu berriak/urte (milioiak) | Egungo banaketa | Banaketaren alterazioaren probabilitatea |
|---|---|---|---|---|---|
| Malaria | Eltxoa | 2400 | 300-500 | Tropikoak/ subtropikoak | +++ |
| Eskistosomiasia | Ur-sugea | 600 | 200 | Tropikoak/ subtropikoak | ++ |
| Filariosi linfatikoa | Eltxoa | 1094 | 117 | Tropikoak/ subtropikoak | + |
| Tripanosomiasi afrikarra | Tse-tse eulia | 55 | 0,25-0,3 | Afrika tropikala | + |
| Leishmaniosia | Eulia | 350 | 0,5 | Asia/Hego Europa/ Amerika | + |
| Onkozerkosia | Euli beltza | 123 | 17,5 | Afrika/ Latinoamerika | ++ |
| Tripanosomiasi amerikarra | Zimitza | 100 | 18-20 | Erdialdeko eta Hego Amerika | + |
| Dengea | Eltxoa | 2500 | 50 | Tropikoak/ subtropikoak | ++ |
| Sukar horia | Eltxoa | 450 | Hainbat mila | Tropikoetako Afrika eta Hego Amerika | ++ |

[a] (IPCC, 1996b)

Atal hau bukatzeko, esan behar da ezen klimaren aldaketak giza osasunaren gainean dituen ondorioak aztertzeko erabilitako ikerketa eginberriek gero eta eredu finduagoak erabiltzen dituztela, eta ereduok saiatzen dira aldaketak eragindako heriotza prematuroen kopurua zenbakitan kuantifikatzen; horrela egiten dute Voorhes-ek eta kolaboratzaileek, zeintzuek ebaluatzen baitute 2048-2052 bosturtekoaren batez besteko tenperaturentzat (1999-2003 tartearekiko, oinarritzat hartuta) AEBn beroaren gehikuntzak, urtaro beroan (maiatza-iraila), eragiten duen urteko hilkortasuna, hainbat kasutan 3.700-3.800 tartean laburbiltzen dena; gaixotasun kardiobaskularretan, 3.500ean; eta heriotza ez-akzidentaletan, 21.000-27.000 tartean (Voorhes *et al.,* 2011). Ostro-k eta kolaboratzaileek kuantifikatzen dute, halaber, A2 eta B1 eszenatokiek iragartzen dituzten tenperatura etorkizunen ondorioak, bai hilkortasunean bai gaixotasun-tasan, Kaliforniako populazioaren kasurako, eta emisio handienen eszenatokian, hilkortasun prematuroaren kopuruak, 2025. urterako, 2.100-4.300 tartekoak dira, eta 2050. urterako, 6.700-11.300 tartekoak (Ostro *et al.,* 2011). Aldaketak Europan izango dituen ondorio fisiko eta ekonomikoen gainean egindako azterketa kuantitatiboek estimatzen dute beroak eragindako urteko heriotza prematuroen gehikuntza 65.000 eta 165.000 artekoa izango dela 2080ko hamarkadan (Ciscar *et al.,* 2011); eta ondorio ez-zuzenek, hala nola partikulak, Txinan eragindakoak (Ming *et al.,* 2012); edo/eta Portugalen (Dias *et al.,* 2010); edo/eta giltzurrunean harriak agertzearen intzidentzien gehikuntza igurikia; edo/eta... Oso ugaria da bibliografia, eta hori Sherwood-en eta Huber-en konklusio apokaliptikoak ahaztu gabe: osasuna – klimaren aldaketa erlazioaren gainean egindako lanean iradokitzen dute balitekeela 2300. urterako planetaren gainazala gizakiarentzat biziezinezko izatea (Sherwood eta Huber, 2010), eta konklusio horien berrikuspena ahaztu gabe (McMichael eta Dear, 2010).

*v) Kyotoko protokoloa*

Aurreikuspenetan eta ondorioetan dauden ziurgabetasunez kanpo, badirudi argi dagoela datozen urteetan (oraingo urteetan!) aldaketa garrantzitsuak gertatuko direla, eta eragin ekonomiko, sozial eta teknologikoak etorriko direla. Testuinguru horretan, Nazio Batuek UNFCCCren bidez (United Nations Framework Convention on Climate Change) sustatzen dute berotegi-gasen kontzentrazio atmosferikoen estabilizazioa. Lehen urrats moduan, Hirugarren Konbentzioan, Kyoton, 1997an, Protokolo bat adostu zen, non herrialde garatuek emisioak murrizteko helburu batzuk onartu zituzten, juridikoki lotesleak. Protokoloak finkatzen du herrialde garatuek neurriak hartu behar dituztela zera lortzeko: 2008 eta 2012 artean, berotegi-efektuko gasen emisioak (eta batez ere $CO_2$-arenak) gutxitu egin behar direla, eta 1990eko emisioak % 5,2 txikiagoak izan arte. Ahalegin horren banaketak, 38 herrialderentzat banakako konpromisoekin, suposatzen du, emisioak gehien murriztu behar dituzten herrialdeen artean, Europar Batasunak (EB) emisioak % 8 gutxitu behar dituela, AEBek % 7, eta Japoniak eta Kanadak, % 6. Protokoloa soilik 57 herrialdek sinatu zuten, hainbat arazo dingilizka geratuz, gero hurrengo urteetan egindako Parte-hartzaileen Konferentzietan (COP: Conference of the Parties: Buenos Aires, Haga,

Bonn, Marrakech... Durban: COP 17, 2011 eta Doha: COP 18, 2012) analizatu zirenak; haietan eztabaidatu ziren emisio-eskubideen sal-erosketa, $CO_2$-aren hustubideak egoteagatik (hala nola basoak) murriztu behar diren kuotak. Europan, Errusian salbu, kuota hori 11,7 Tg C/urte-tan finkatu da, Europar biosfera terrestrerako ebaluatutako kantitatea (135-205 Tg C/urte-tan estimatua, (Janssens *et al.,* 2003)) baino kantitate askoz txikiagoa. Ez da harritzekoa bi kantitate horien arteko desadostasuna, zeren, gaur egunean ere, mugatuak baitira ezagutza teorikoa eta teknologia esperimentala lurzoruetako karbonoa metaketaren dinamikaz eta haietatik ihes egitearen dinamikaz (Wang eta Hsieh, 2002); gainera, lausoa da, halaber, landarediak joka dezakeen papera karbonoaren zikloan (Adams eta Piovesan, 2002). Karbonoaren zikloaren ulertzeak ahalegin itzelak eskatzen dituen ikerkuntza-gaia da, zeren eta, berotegi-gasen murrizketak egiterakoan, lagungarria izan baitaiteke erabaki politikoak hartzeko unean. Horrela, jadanik Nazio Batuen Erakundeak, NBE, 2001ean, klimaren aldaketaren esparruan, Global Carbon Project delakoa sustatu zuen, helburu honekin: karbonoaren zikloaren osagai biogeokimikoen, biofisikoen eta humanoen integrazioaren aldeko nazioarteko ikerkuntza koordinatzea. Bere aldetik, Europak ere ildo bereko proiektuak bultzatu ditu, hala nola CARBOEUROPE, 2008raino iraun duena, eta bidea eman zuen sare bat sortzeko; sare horren helburua izan zen basoek karbonoaren zikloan duten papera aztertzea eta karakterizatzea, eta, baita ere, haiek atmosferako $CO_2$-a bahitzeko duten ahalmena. Beste proiektu bat GHG-Europe Project da (GHG: GreenHouse Gases), eta haren helburua berotegi-efektuko gasak jatorri naturalei edo antropogenikoei egoztea izan da, hau ezinbesteko aurreko pausoa izanik gero emisio edo hustubide potentzialak esleitzeko.

COP 17an erabaki zen Protokoloa luzatzea, haren indarraldia 2012an iraungi zenean, eta erabaki hau Doha-n berretsi zen 2012ko abenduan; bigarren aldi hau zortzi urtekoa izango da, 2020rako helburu zehatzak izanik, nahiz eta Errusiak eta Japoniak (Tokioko sinatzaileak) ez sinatu luzapena, eta Kanada nazio sinatzaile izatetik erretiratu egin zen. Protokoloa indarrean sartzeko, nazio kopuru minimo batek sinatu behar zuen, eta nazio horiek 1990eko $CO_2$-aren munduko emisioen % 55 baino gehiagoren emisore izan behar zuten, eta hori 2005ean lortu zen: 141 herrik berretsi zuten. Esan denez, EBk, globalki, bere emisioak % 8 gutxitu behar zituen, baina kopuru hori naziotik naziora desberdina da, haien garapen industrialaren arabera. Hurrengo taulan (7.7. taula) urteko emisioak ematen dira, bai 1990ekoak, bai 1998koak eta bai 2010ekoak, hau da, 2008-2012 bosturtekoan, batez beste, emititu beharko liratekeenak Kyotoko Protokoloa betetzeko. Ikusten denez, 2000n emisioak % 9 gutxituta zeuden jadanik, eta 2010ean % 15,5, beraz, Tokio soberan beteta zegoen.

**7.7. taula. BEGen emisioak EBn, 1990, 2000 eta 2010ean (Tg $CO_2$ baliokide), Kyotoko Protokoloaren helburuak (%-tan)[a] eta konpromiso unilaterala[b].**

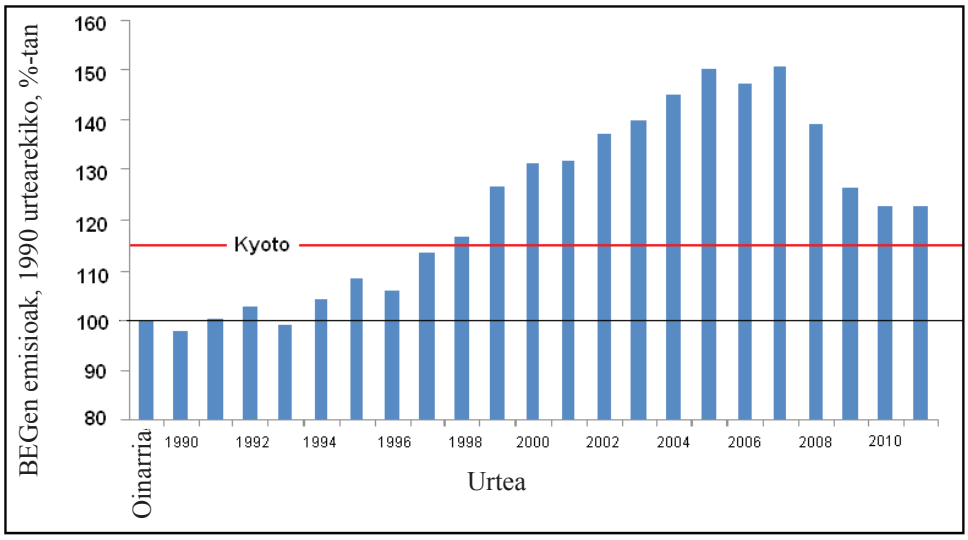
| Nazioa | Emisioa 1990 | Emisioa 2000 | Emisioa 2010 | Helburua 2008-2012 | Helburua 2020 (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Alemania | 1246,1 | 1039 | 936,5 | -21,0% | -14 |
| Austria | 78,2 | 80 | 84,6 | -13,0% | -16 |
| Belgika | 143,3 | 146 | 132,5 | -7,5% | -15 |
| Danimarka | 68,6 | 68 | 61,1 | -21,0% | -20 |
| Espainia | 282,8 | 381 | 355,9 | +15,0% | -10 |
| Finlandia | 70,4 | 69 | 74,6 | 0,0% | -16 |
| Frantzia | 559,0 | 565 | 522,4 | 0,0% | -14 |
| Grezia | 105,0 | 127 | 118,3 | +25,0% | -4 |
| Herbehereak | 212,0 | 223 | 210,1 | -6,0% | -16 |
| Irlanda | 55,2 | 68 | 61,3 | +13,0% | -20 |
| Italia | 519,2 | 552 | 501,3 | -6,5% | -13 |
| Luxenburgo | 12,8 | 10 | 12,1 | -28,0% | -20 |
| Portugal | 60,1 | 82 | 70,6 | +27,0% | +1 |
| Erresuma Batua | 763,9 | 670 | 590,2 | -12,5% | -16 |
| Suedia | 72,8 | 69 | 66,2 | +4,0% | -17 |
| **EB-15 GUZTIRA** | **4249,3** | **4139** | **3797,6** | **-8,0%** | |
| Bulgaria | 114,3 | 63 | 61,4 | -8,0% | 20 (2007) |
| Txekia | 195,8 | 146 | 139,2 | -8,0% | +9 |
| Zipre | 6,5 | 10 | 10,8 | NA | -5 |
| Eslovakia | 71,8 | 49 | 46,0 | -8,0% | +13 |
| Eslovenia | 18,5 | 19 | 19,5 | -8,0% | +4 |
| Estonia | 26,5 | 10 | 12,1 | -8,0% | +11 |
| Hungaria | 97,3 | 77 | 67,7 | -6,0% | +10 |
| Letonia | 26,6 | 10 | 12,1 | -8,0% | +17 |
| Lituania | 49,4 | 19 | 20,8 | -8,0% | +15 |
| Malta | 2,0 | 3 | 3,0 | NA | +5 |
| Polonia | 457,4 | 385 | 400,9 | -6,0% | +14 |
| Errumania | 253,3 | 139 | 121,4 | -8,0% | +19(2007) |
| **EB-27 GUZTIRA** | **5583,1** | **5078** | **4720,9** | NA | -10 |

[a](EEA, 2012a); [b](EEA, 2012b).

Esan behar da EB-27 politika gehigarriak inplementatzen dabilela, Kyotoko Protokoloak eskatzen dituenaz goiti: nazio kideen energiaren ekoizpenean, energia berriztagarrietan kontribuzio handiagoak aurreikusten dira, **energiaren kontsumoan, murrizketak**, eta energiaren ekoizpenean erabiltzen diren teknologia desberdinetan, **efizientziaren gehikuntza**. Testuinguru horretan, EB-27k, 2008ko abenduan, erabaki bat hartu zuen energiaren eta klimaren aldaketaren gainean, zabalkiro 20/20/20 Erabaki moduan ezagutzen dena, eta ondoko helburu hauek finkatzen dituena: lehen, berotegi-gasen emisioen % 20 murriztea**,** hau da, Kyoto-

ko Protokoloaren arabera lortu behar zenari, emisioak beste % 12 gehigarri batean murriztea; bigarren, energiaren kontsumoa % 20 murriztea, horretarako efizientzia energetikoan hobekuntzak sartuz; eta hirugarren, energiaren ekoizpenaren % 20, iturri berriztagarriak erabiliz sortzea. 7.7. taulan ematen da nazio bakoitzak 2020an lortu behar duen murrizketen helburua, 2005eko emisioen % gisan adierazita.

7.19. irudian ematen da, adibide moduan, Espainian, 1990etik hona (urte hori izan da kalkulurako erabilitako oinarria) berotegi-gasen emisioen bilakaera. Ikusten denez, eta nahiz eta 2012ko datuak izan gabe, ematen du ez direla Kyoto-ko helburuak beteko.

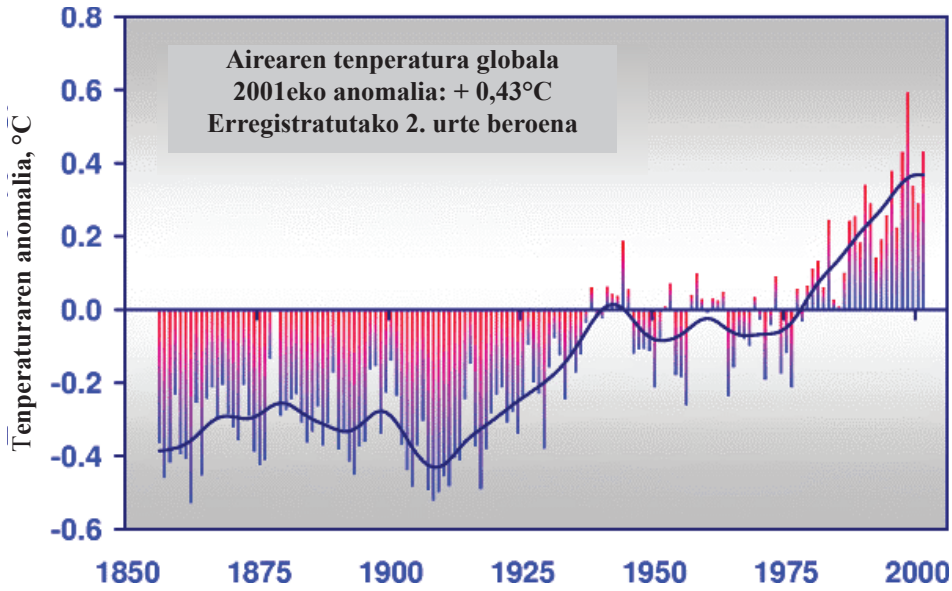



**7.19. irudia. Berotegi-efektuko gasen emisioen bilakaera, Espainian, 1990-2011 tartean (MAAMA, 2012) lanetik egokitua.**

*vi) Azken gogoetak*

Zientzialariak bereziki, eta herritarrak oro har, kontzienteak dira haziz doazela berotze globala eragiteko potentziala duten gasen emisio antropogenikoak. Nahiz eta gehien kutsatzen duten nazioetatik batzuk neurriak hartzen doazen berotegi-gasen emisioak gutxitzeko, eta kontuan hartuta ezen berotze globala eragiteko potentziala metatuz doala, aurreikus daiteke troposferako potentzial hori areagotuz joango dela datozen hamarkadetan, eta, beraz, planetako tenperaturen areagotzearen posibilitatea, horrek ekarriko dituen ondorioekin, aurreko paragrafoetan aipatuak. Energia ekoizteko, iturri alternatibo garbietan oinarritutako teknologiaren inplantazio orokorra edo/eta $CO_2$-aren bahitze orokorra izan daitezke bide bakarrak, murrizteko ez bada, aurreikusten den klimaren aldaketa moteltzeko edo moderatzeko.

Jorratzeko geratzen da, azkenez, puntu eztabaidagarri bat: jakitea ea jadanik gertatu izan diren berotegi-efektuak eragindako planetaren beroketak. 7.2. irudiak erakusten duenez, iraganean gertatu izan dira planetaren tenperaturaren gehikuntza- eta gutxitze-zikloak. Gehikuntzak berotegi-efektuak eragindakoak izan al dira? Nola edo zergatik gertatzen dira osteko ziklo hotzak? Badirudi Eguzkiarekiko Lurraren orientazio erlatiboan gertatu izan diren aldaketa periodikoek, hamarka mila urtekoak, klimaren aldaketak eragin dituztela Lurrak hartzen duen eguzkiko erradiazioaren kantitatea aldatzean: «Milankowitx bortxatze» deitua. Eguzki-orbanen intentsitatean gertatzen den aldaketa ziklikoak (hamaika urterik behin) eguzki-konstantearen balioan bariazioak sortzen ditu. Halaber, ozeanoen zirkulazioan gertatzen diren aldaketei egotzi zaie batzuetan gertatzen diren bat-bateko tenperaturaren aldaketen jatorria. Edozelan ere, ez dirudi azken 50 urteetako tenperaturaren gehikuntzak —7.1. irudian emandakoak— edo azken mende eta erdian gertatutakoak —7.20. irudian emandakoak— aipatutako fenomeno zikliko horien ondorio direnik. Eta XX. mendea txarto bukatu bazen ere (aldaketa handienak urteko batez besteko tenperaturetan), ez dirudi hobe hasi denik XXI. mendea, zeren, tenperaturen erregistroak hasi zirenetik, 2002ko tenperaturaren gorakada inoizko bigarren handiena izan da, eta 2001ekoa hirugarrena (ikus 7.20. irudia).




**7.20. irudia. Aldaketak atmosferaren tenperaturan, azken mende eta erdian, egokituta (Jones *et al.*, 2001).**

Sateliteen bidez egindako troposferaren tenperatura globalaren neurketen oraintsuko analisi batek erakusten du nola azken hogeita bost urteetan bilakaera gorakor bat egon dela, 0,22 °C eta 0,26 °C artekoa, 10 urteko (Vinnikov eta Grody, 2003).

Amaitzeko, eta ondorio gisan, humanitatea paradoxa baten aurrean dago berotegi-efektuaren areagotzea dela-eta. Alde batetik, posible da $CO_2$-aren kontzentrazio efektiboa bikoiztean edo laukoiztean ez gertatzea ondorio behagarririk klimaren gainean, eta emisioen gehikuntza hori saihesten erabilitako esfortzuek zama ekonomiko astuna ekartzea, bai nazio garatuentzat, bai garapen-bidean dauden nazioentzat. Beste aldetik, baldin zientzialarien iragarpenak zuzenak badira eta ez badira neurri egokiak hartzen gasen kontzentrazioen gehikuntzak saihesteko, gaur egungo belaunaldiek eta, batez ere etorkizunekoek, kolektiboki pairatuko dituzte Lurraren klimaren aldaketa bat-batekoak eta agian katastrofikoak. Baina hemen, behar bada testuingurutik kanpo, erreflexio bat egitea komeni da. Guretzat, norbanako gisan, erraza da Kyotoko Protokoloaren ondorioetan sartuta ez sentitzea, eta pentsatzea gobernuak eta konpainia handiak direla berotegi-efektua sortzen duten gasen emisioen murrizketak bultzatu behar dituztenak. Baina Kyoto-ko Protokoloak nazioen emisio-mailak definitzen dituen arren, ez genizkieke geuk geure buruei aplikatu behar gure Kyoto propioak? Reay-k adierazten duen moduan, nahikoa litzateke automobilaren modeloa aldatzea, lau arbola landatzea eta etxeko aire girotuaren sistemaren isolamendua hobetzea, horrela, Ipar Amerikako familia ertain baten berotegi-efektuko gasen emisioa % 13 gutxitzeko, hots, 1990eko mailatik behera, hots, Protokoloaren erreferentzia-urtea (Reay, 2001).

## *7.12. BEROTEGI-GASEN EMISIOEN MURRIZKETA*

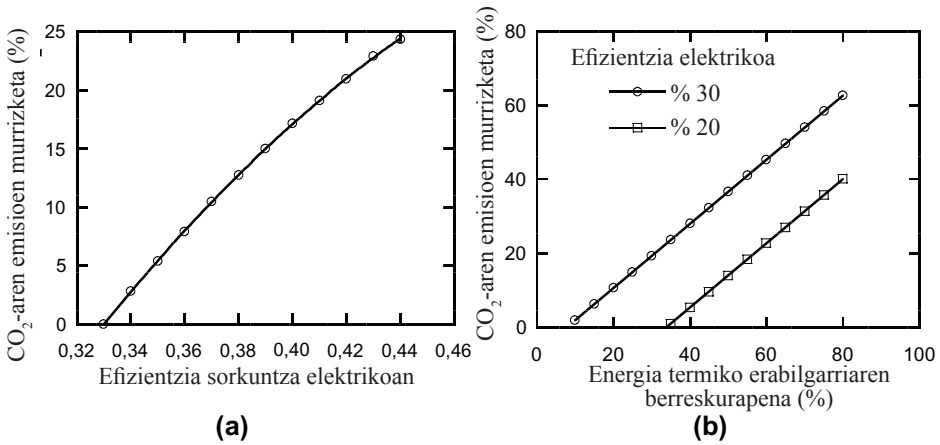
7.4. taulan ikusten den moduan, $CO_2$-a, berotegi-gasen artean, bortxatze erradiatibora gehien kontribuitzen duen gasa, % 72,3an; eta garrantzian, $N_2O$-ak jarraitzen dio, % 17,8rekin eta $CH_4$-ak, % 8,3rekin. Halaber, eta §7.3an zehaztu denez, emisioen iturri handiena energiaren usadiotik dator, sozietate modernoentzat ezinbestekoa. Emisioak murrizteko, baina bizi-mailan eragin gabe egiteko, teknologia aurreratuen, hobetuen eta berrien erabilera estentsiboa beharko da: efizientzia energetikoa hobetuz, erregai alternatiboak erabiliz, energia-iturri berriak erabiliz eta negutegi-gasak eliminatuz edo bahituz. Teknologia batzuk jadanik eskuragarri daude, beste batzuk, hastapenetan. Hala ere, ingurumenarentzat onuragarriak diren arren, baliteke haien garapen komertzialerako motibazioak nahikoa ez izatea, zeren eta kontsumitzaileari ez baitiote abantaila konpetitiborik eskaintzen. Freund-ek adierazten duenez, zirkunstantzia hauetan beharrezkoa da gobernuen eta industrien arteko elkarlan bat egitea, baliabideak partekatuz, ikerketaren eta garapenaren lehen urratsetan elkarlanean arituz, batez ere teknologia berrien arloan (Freund, 1998).

i) $CO_2$-aren atmosferako kontzentrazioen murrizketa

Adierazi denez, $CO_2$-aren emisioak nagusiki erlazionatuta daude energia sortzearekin, portzentaje handi batean erregai fosilen errekuntzatik baitatoz. Horrela, adibidez, kilogramo bat ikatzaren erreketak, gutxi gorabehera 2,1 kg $CO_2$ sortzen ditu eta 2,2 kWh inguruko elektrizitatea; horrek suposatzen du 1.000 MW-eko planta

termoelektriko batek 1.000 t $CO_2$ orduko emititzen dituela. Planta termoelektrikoak dira, bada, $CO_2$-aren emisioen murrizketarako hautagai egokiak, eta horiei iruzkin batzuk egingo dizkiegu. Emisioak murrizteko lau bide irekitzen dira: energiaren kontserbazioa, errekuntza aurreko erregaiaren eta oxidatzailearen tratamendua, H/C erlazio altuko erregaien erabilera, eta $CO_2$-aren harrapaketa.

Energiaren kontserbazioa lor daiteke kontsumo elektrikoa murriztuz eta ekipamendu eta prozesu efizienteagoak erabiliz. Atal honetan elektrizitate-konpainiek dituzten aukera gutxien artean hau aipa daiteke: galeren murrizketak elektrizitatearen garraioan zehar; horretarako erabiltzailearengaindik hurbilago estazio sorgailu txikiagoak jarri beharko lirateke, eta errentagarriak izateko, gaurko efizientziak —% 33koak gutxi gorabehera— handiagotu egin beharko lirateke, gas-turbina zaharrak berriekin ordezkatuz, 1.290 °C-an aritzen direnak, edo/eta kogenerazio-sistemekin ordezkatuz, zeren eta haien efizientzia globalak % 65ekoak baino altuagoak izan baitaitezke. Testuinguru horretan, 7.21. irudian erakusten dira lortzen diren $CO_2$-aren emisioen gutxipenak, efizientzia, elektrizitatearen sorkuntzan, handiagotzen denean eta kogenerazio-sistemetan lortuko liratekeenak, planta konbentzional batekin konparatuz, % 33ko efizientzia duena eta energia termikoa galdara efiziente batean sortzen duena ( % 85).




**7.21. irudia. $CO_2$-aren emisioen murrizketa: (a) Sorkuntza elektrikoan efizientzia handiagotuz, (b) kogenerazio-sistemetan (Jody *et al.,* 1998), egokitua.**

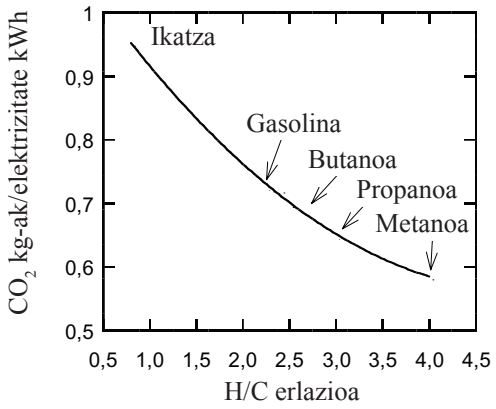
Erregaiaren eta oxidatzailearen tratamenduak zera suposatzen du: erregaitik karbonoa bereiztea, eta airetik oxigenoa bereiztea. Edozein erregairen, $C_xH_y$, karbonoaren bereizketa cracking termikoaren moduko teknikak erabiliz lor daiteke: $C_xH_y \rightarrow x\,C + (y/2)\,H_2$, nahiz eta prozesuan exergia galdu (erregai batetik teorian lor daitekeen lan maximoa), batez ere erregai solidoekin. Bereizitako karbonoa $O_2$-zurrusta batekin erre daiteke, $CO_2$ kontzentratuaren zurrusta bat lortuz, produktu

moduan erabil daitekeena, edo parte batean birziklatu egin daitekeena, oxigenoarekin nahastuz errekuntza-tenperatura moderatzeko. Cracking prozesuan ekoitzitako $H_2$-a airearekin erre daiteke, hondar-gasak atmosferara egotziz. $O_2$-a lortzeko, kriogenia-teknikak erabil daitezke, non ekoitzitako energiaren % 20ren ingurua kontsumitzen baita. Teknologia hau frogatuta dago, efizientzia altuak lortuz (Jody *et al.,* 1998).

Atmosferara egiten diren $CO_2$-aren emisioak gutxitzen dituzten estrategiak diseinatzerakoan, zientifikoak eta politikariak kontziente dira erregai fosil desberdinek, askatutako energia-unitateko, emititzen duten $CO_2$-aren kantitateaz dauden diferentziez. Erregai karbonazeoen entalpien analisitik, ondoko ondorio hurbildura heltzen da: errekuntzan askatutako bero kantitatea, kontsumitutako $O_2$-aren kantitatearekiko porportzionala da, gutxi gorabehera. Horrela, ikatzaren (non osagai nagusia karbonoa baita), petrolioaren (zeina $CH_2$ errepikatutako unitatez osatutako espezie-nahaste bat kontsidera baitaiteke) eta gas naturalaren (zeinaren osagai nagusia $CH_4$-a baita) errekuntza-erreakzioetan:

$$\begin{aligned} &C + O_2 \rightarrow CO_2 \\ &CH_2 + 3/2\ O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \\ &CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O \end{aligned} \qquad (7.6)$$

energia gutxien sortzen duena ikatza da, gero petrolioa, eta energia gehien sortzen duena, gas naturala, zeina, askatutako energia-joule bakoitzeko, gutxien kontaminatzen duena baita. $CO_2$/energia-unitate erlazioa kuantifikatu egiten da erregaiaren H/C erlazioaren bidez, halako eran non, zenbat eta handiagoa izan erlazio hori, baxuagoa da $CO_2$-aren emisioa, ekoitzitako energia-unitate bakoitzeko; 7.22. irudiak erakusten duen moduan, ikatza, H/C erlazioa 0,80 duena, kontaminatzaileena da, eta gas naturala, gutxien kontaminatzen duena. Plastikoek ere H/C erlazio altua dute (2/1, polietilenoaren eta polipropilenoaren kasuetan). Disolbatzaile organiko askok, hala nola metanolak (4/1) eta KOL batzuek, ikatzak baino erlazio altuagoak dituzte. Testuinguru horretan, plastikoetan edo disolbatzaile egokietan aberatsak diren hondarrak erre egin daitezke $CO_2$-aren emisioak gutxitzeko. Hala ere, eta H/C erlazio baxua eduki arren, ikatza da munduko energia-iturri gailena, haren erreserba handiengatik eta prezio baxuagatik. Zehazki, ikatzaren kontribuzioa elektrizitatea sortzeko, munduko eskalan, % 40,6 da; gas naturalaren % 22,2ren kontribuzioaren aurrean; energia hidroelektrikoaren % 16ren kontribuzioaren aurrean; eta zentral nuklearren % 12,9ren kontribuzioaren aurrean (IEA, 2012). Egia da teknologia berriak sartzen ari direla ikatzez elikatutako zentral elektrikoetan, horrela, $CO_2$-aren emisioak gutxitzeko, esaterako IGCCak (ziklo konbinatua gasifikazio integratuarekin, integrated gasification conbined cycle), ohiko efizientziak % 29tik % 50-55eraino igotzea ahalbidetzen dutenak, eta haustutako ikatzezko zentral termiko batean efizientzia % 1 hobetzen bada, $CO_2$-aren emisioak % 2-3 gutxituko dira (WCI, 2009).




**7.22. irudia. $CO_2$-aren emisioaren aldaketa, ekoitzitako elektrizitatearen kWh-ko, erregaiaren H/C erlazioarekiko.**

Klimaren aldaketaren kontrako borrokaren barruan, badirudi ezen, $CO_2$-aren emisio handiak dituzten jardueretan, nagusitzen ari dela CCS delakoa (karbonoaren harrapatzea eta biltegiratzea, carbon capture and storage); teknika hori honetan datza: gasek, atmosferara igorri baino lehen, $CO_2$-a atxikitzen duen tratamendu bat pairatzen dute. $CO_2$-a harrapatzeko metodoen artean, balizko aukeren artean, prozesuaren sinplizitateagatik, ingurumenaren gainean duen inpaktuagatik eta ekonomiagatik, hauek aipa daitezke: distilazioa tenperatura baxuan; absortzioa, kimikoa eta fisikoa; adsortzioa, kimikoa eta fisikoa; gasen bereizketarako mintzak; mineralizazioa eta biomineralizazioa; eta landaredia (DOE, 1999).

Tenperatura baxuko distilazioa komertzialki erabiltzen da $CO_2$-ko eduki altua duten gasen likuefakziorako eta purifikaziorako, baina ez da egokia errekuntza-gasen harrapaketarako, zeren ura eta $SO_2$ edo $NO_x$ moduko gasak baitituzte, eta horiek eliminatu egin beharko lirateke tenperatura baxuetara hoztu baino lehen. Henry-ren legeak (5.20) gobernatzen ditu absortzio fisikoaren prozesuak, presio altuek eta tenperatura baxuek absortzioa areagotuz; prozesu horiek erabiltzen dira $CO_2$-aren presio partzialak altuak (> 525 kPa) direnean, eta disolbatzaile moduan aminak, glikolean oinarritutako konposatuak eta metanol hotza erabiltzen dira. Presio baxuagoetan, absortzio kimikoa hobesten da. $CO_2$-a gas azido bat denez, hondar-gasen absortzioak azido-base neutralizazio-erreakzioen menpean daude, eta horrela disolbatzaile basikoak erabiltzen dira; komertzialki honako hauek aurkitzen dira: mono-, di- eta trialkanoaminak; amoniakoa; potasio karbonato beroa; eta sodio hidroxidoa; horiekin espezie solidoak edo likidoak formatzen dira, gero, berotuz, $CO_2$-a askatzen dutenak, erabilitako erreaktiboa birsortuz. Hondar-gasetan $CO_2$-ak duen ohiko presio partzialetan, hots, 3,5 eta 21 kPa arteko presioetan, haren harrapaketaren maila onargarriak lortzeko disolbatzaile egokienak alkanoaminak dira, baina haien absortzio-ahalmena gutxitu egin daiteke $SO_2$-aren eta $NO_x$-aren moduko hondar-gasen presentziagatik. $CO_2$-aren bereizketa selektiboa gasaren

fisisortzioz lor daiteke, gainazaleko azalera oso handia duten solidoak erabiliz, hala nola zeolitak, jadanik kalitate baxuko gas naturaletako $CO_2$-a eliminatzeko erabiltzen direnak. Gasen bereizketa egiteko erabiltzen diren mintzak mota desberdinetakoak izan daitezke: polimerikoak, ez-organikoak... Gaur egun hainbat teknologia daude operatibo, material ez-organiko oso porotsuekin (Ondrey, 2000). Askatutako $CO_2$-a, konprimatuta, biltegi naturaletan metatuko litzateke, batez ere 7.8. taulan adierazten direnak, baina oraindik zeharo argitu gabeko ezezagunak egonik aipatutako adibide guztietan; batzuk operatibo daude, hala nola Ipar Itsasoko Sleipner T plataforma, Statoil-ek erabilia (Norvegiako Petrolioen Konpainia), non gas naturalarekin datorren $CO_2$-a harrapatzen baita, aminek eragindako absortzioz. $CO_2$-a konprimatu egiten da eta, oleoduktu batean zehar, Utsira izeneko formazioan (gas-hobi zaharkitu bat), itsas hondotik 1.000 m azpira dagoena, sartzen da, urteko 1 milioi tonako tasan.

**7.8. taula. $CO_2$-aren metatze artifizialerako biltegi natural egoki batzuk.**

| Biltegi mota | Metatzeko aukera | Kapazitate totala, Gt C |
|---|---|---|
| Lurrazpikoak | Petrolio-eremu ez-erabiliak | >40 [a] ; 184-245 [b] |
| | Gas-eremu ez-erabiliak | >140 [a] |
| | Gatz-biltegi sakonak | >100 [a]; 272 [b]; 2720? [b] |
| | Ikatz-mehatz bideraezinak | 40 [a] ; 1-55 [b] |
| Lurrazalekoak | Silbikultura | 1,2 Gt C/urte [a] |
| Ozeanoa | Ozeano sakona | >1000 [a] |

[a] (Freund, 1998); [b](IPCC, 2005).

Antzeko kapazitatea duten instalazioak dira (harrapaketak 1 Mt $CO_2$ urteko) Snovit-ekoak (Norvegia); Al Salah-koak (Algeria); Rangely-koak (AEB); eta Weiburg-ekoak (Kanada); eta aurreikusita dago 2015ean martxan egongo direla kapazitate handiagoa duten beste instalazio batzuk, hala nola Mountanier Project-ekoak (Mendebaldeko Virginia) eta Porte Tolle-koak (Italia), urteko harrapaketak 1,5 Mt-koak izanik, lehenak, harrapaketa-disolbatzaile moduan, amoniako hotza erabiliz, eta bigarrenak, aminak (IEA, 2010). 2012ko bukaeran, 8 Proiektu Handi 23 Mt $CO_2$/urte gordetzen ari ziren, 8 eraiketa-fasetan zeuden, 2015ean $CO_2$-a erretiratzeko kapazitatea 36 Mt/urte-ra igoz, eta proiektatutako 75 instalazioekin, guztira 110 Mt/urte baino gehiago harrapatuko lukete (CCS, 2012). $CO_2$-aren harrapaketa eta bahiketarekin erlazionatutako guztiaren gainean, gai honetaz IPCCk egindako Txosten Berezira jotzea dago, non 30 nazio baino gehiagoko 100 zientzialari ezagun baino gehiago lanean aritu diren (IPCC, 2005). Badirudi, oinarri teknologiko sendoenak dituen aukera gas- eta petrolio-hobi agortuetan egindako lurperatzea dela (Burruss, 2000); hori, karbonoaren zikloa ixteko era paradoxikoa da. Eta hain zuzen, hein batean karbonoaren zikloan oinarrituta, $CO_2$-aren atmosferako kontzentrazioaren gehikuntza arindu egin daiteke era natural batean.

7.8. irudian erakutsi den moduan, karbonoaren fluxu bat agertzen da hiru ingurumen-konpartimentuen artean: atmosfera-ozeanoak-lurzoruak, eta laugarren konpartimentu batekin, biota begetalarekin. Ozeanoetan metatutako karbono kopurua 38.000 Pg-tan estimatzen da; atmosferan metatutakoa, 750 Pg-tan; landareetan metatutakoa, 560 Pg-tan, eta lurzoruetan presente dagoen kantitatea 7.400 Pg-tan, eta horietatik 5.000 Pg era mineral batean daude (biltegiratze geologikoa) eta 2.400 Pg inguru era organiko baten moduan daude (humus eta ez-humus konposatuak), azken horiek geruza superfizial mehe batean metatuta, gutxi gorabehera 2 metro ingurukoa. Karbono organiko honen mineralizazioak eta erosio- eta lixibiazio-prozesuek, lurzoruen eduki organikoa murriztu egiten dute (Sparks, 2003), baina laborantza-teknika egokien erabilerek, hala nola txandakako laborantzak, leguminosoen ereintzarekin, eta abarrekin, bahitutako karbono organikoaren kantitatea 0,1 Mg/ha-tik 42 Mg/ha-ra igo dezakete (Lal, 2001). Are gehiago, lurzoruetan bahitutako karbonoak haien kalitatea hobetu egiten du eta nekazaritzako biomasen produktibitateari eutsi egiten dio, atmosferatik eliminazio-ahalmena 0,4 eta 1,2 Gg C/urte artekoa izanik, hau da, erregai fosilen kausaz emititzen denaren % 5 eta % 15 artekoa (Lal, 2004). Eta behin puntu honetara helduta, komeniko litzateke iruzkin batzuk egitea $CO_2$-aren bahiketa ozeanikoaz, hots, gai eztabaidatua, gaur-gaurkoa eta interesgarria, eta atal propio bat merezi duena.

*ii) $CO_2$-aren bahiketa ozeanikoa*

Atmosferara emitituriko $CO_2$-a azkenean karbonatozko sedimentu moduan jalkiko da ozeanoen hondoetan, denbora-eskala desberdineko urratsen segida batean zehar. Atmosferara emitituakoa, gainazaleko urekin orekatzen da urtebete baino denbora gutxiagoan. Horrela disolbatutako gainazaleko $CO_2$ horrek, ur sakonekin nahasten 300 urte inguru behar ditu. $CO_2$-ak eragindako aziditatea karbonato mineralen disoluzioz partzialki neutralizatzen da 6.000 urteko eskala batean, eta, horrek, atmosferako $CO_2$ gehiago absorbatzea ahalbidetzen du. Bukatzeko, silikato-arroken erosioak, $10^5$ urteko eskala batean, $CO_2$ antropogenikoa karbonato-sedimentu gisan lurperatzeko behar diren katioiak bideratzen ditu (Caldeira, 2000). Ikuspuntu kimikotik, ozeanoa disoluzio arinki alkalinoa da, 10. kapituluan zehaztuko diren ionizazio-orekekin, $SO_2$-aren (6.21)-(6.23) oreken antzekoak, eta gainazaleko uren pH-a, gutxi gorabehera 8,1 da, kuasioreka batean jatorri biogenikoa duten kaltzio karbonatozko fluxu handiekin, itsas hondoan jarraikiro jalkitzen ari dena. Gainazaleko urak kaltzitaz eta aragonitoz gainsaturatuta daude, eta ur sakonak saturaziotik urrun. Itsasoko urari $CO_2$-aren adizioaren hasierako efektua, edo itsas biotaren arnasketaren prozesu naturalean zehar (7.2), edo/eta adizio aktiboan zehar, karbonato ioien kontsumoa da, (7.7) ekuazioak erakusten duen moduan:

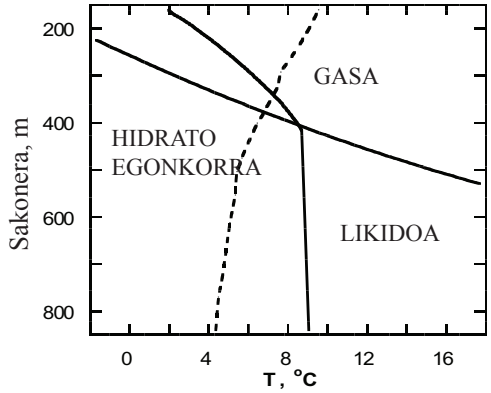
$$CO_2 + H_2O + CO_3^{2-} \rightarrow 2\,HCO_3^- \qquad (7.7)$$

eta horrek pH-a gutxitu egiten du eta azkenean itsas hondoko karbonato-sedimentuen erantzuna eragingo du:

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- \qquad (7.8)$$

eta hori gorago aipatutako denbora-eskaletan, ozeanoen fisikak kontrolatuak.

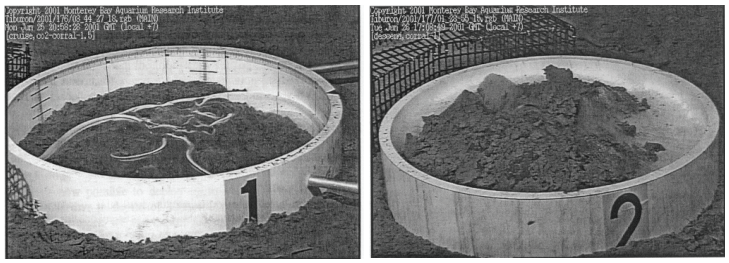
Bahiketaren eskemek, oro har, eta jadanik aipatua denez, zera suposatzen dute: $CO_2$-aren harrapaketa haren iturrian, haren garraioa, ozeanoetara, oleoduktuetan zehar edo zisterna-ontzietan, eta haren injekzioa nahi den sakoneran. Testuinguru horretan, $CO_2$-aren kimika, itsasoko uretan, askoz konplexuagoa da goiko ekuazio horiek adierazten dutena baino, zeren eta, tenperatura baxuetan eta presio altuetan, klatratoak formatzen baitira ($CO_2 \cdot nH_2O$, $n \approx 6$), eta hori ikusten da $CO_2$-aren itsas uretako fase-diagraman (7.23. irudia), non lerro puntudunak adierazten baitu tenperaturaren aldaketa sakonerarekin, ozeanoetako uretan. 300 m-tik gora, $CO_2$-a soilik gas moduan existituko da. Sakonera horretatik behera hidrato-fasearen kurba agertzen da, hidrato-geruza bat forma daitekeelarik gasaren burbuilak inguratuz. 400 m-tik behera gas-likido trantsizioa agertzen da, eta burbuila tanta bilakatzen da, eta hori, berriro, hidrato-geruza batez gainestal daiteke. Puntu honetan, $CO_2$ likidoaren dentsitatea baxuagoa da ($\approx 0{,}92$ g·cm$^{-3}$) itsasoko urarena baino ($\approx 1{,}03$ g·cm$^{-3}$), eta orduan tanta poliki-poliki gorantz abiatuko da (Brewer eta Orr, 2000). $CO_2$-aren eta itsasoko uraren konpresibilitateetan dauden diferentziengatik, 2.900 m-ko sakoneran gutxi gorabehera, $CO_2$-a ura baino dentsoagoa bilakatzen da eta $CO_2$ likidoa hondoratu egiten da; horrek iradoki du «$CO_2$ likidoaren laku baten formazioa hondo ozeanikoan».




**7.23. irudia. $CO_2$-aren fase-diagrama itsas uretan.**

Monterey Bay Aquarium Research Institute-ko Dr. Brewer-ek eta haren taldeak diseinatu dute urrutiko kontrolez maneiatutako ekipo bat, $CO_2$-aren garraioa eta itsas hondoan deskarga, eskala txikian, ahalbidetzen duena (Brewer *et al.,* 1999), eta bideokameraz jarraitzen da $CO_2$-aren bilakaera: disoluzioa, hidrato bilakatu... horrela disoluzio-abiadurak, tanta-likidoen igotze-abiadurak... eta, aldi berean, tenperatura, inguruetako pH-a, eta abar neurtuz. Esperimentuak sakonera ertainetan egin dituzte, 400 eta 2.000 m artekoak (Peltzer *et al.,* 2000), eta sakonera handietan ere, 3.604 m-tan

(Peltzer *et al.,* 2002). 7.24. irudiko argazkiak, azken esperimentu horietan hartuak, autoazaltzen dira, eta era nabarian erakusten dute $CO_2$ likidoa hidrato bilakatzen, 3.604 m-ko sakoneran eta 1,55 °C-ko tenperaturan; prozesua, egileek adierazten duten moduan, hein batean aleatorioa da. $CO_2$ likidoaren disoluzio-abiadurak motelak dira, eta piszina txiki batzuen formazioa ahalbidetzen dute, bizitza-denborak aste batzuetakoak izanik. Ametsitova eta kideen (2002) lana $CO_2$-aren emisio industrialak 500 m-tik gorako sakonetara egindako injekzio zuzenen berrikuspen bat da. Metodoaren abantailak eta praktikabilitatea analizatzen dira, eta, halaber, interes zientifikoa duten puntu batzuen ezagueran dauden hutsuneak, hala nola kelumen dinamika, pH-aren beherapena $CO_2$-aren hurbiltasunean dauden uretan eta horrek ekartzen dituen ondorio ekologikoak. Iruzkinak egiten dira ere prozesuan kontsumitzen den energiaren gainean (gero aipatuko dena), zailtasun teknologikoen gainean eta nazioarteko itsas legedian dagoen ziurgabetasunaren gainean, azken puntu hori IPCCn (2005) sakon jorratu dena.



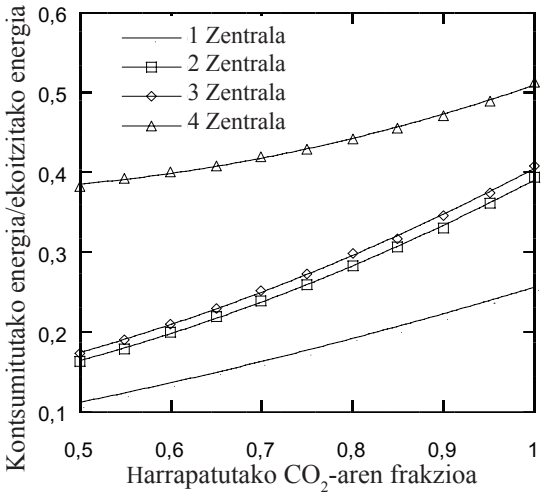

**7.24. irudia. Esparrua, 3.604 m-ko sakoneran, $CO_2$-z beteta: likidoa (eskuineko argazkia); gauez formatutako hidratoa (ezkerreko argazkia) (Peltzer *et al.*, 2002), egokitua.**

Jadanik adierazi denez, ozeanoetan disolbatutako $CO_2$-ak egindako silikato-arroken erosioak haren parte baten gutxipena ekartzen du, karbonatoen forman, itsas hondoetan sedimentu moduan metatuz doazenak. Karbonatazio-prozesu hori, atmosferan prozesu heterogeneo honen bidez ere gertatzen da: $MeO(s) + CO_2(g) \rightarrow MeCO_3(s)$, metal dibalenteen oxidoekin (Ca, Mg, Fe), naturan, silikato-forman, ugari direnak, eta prozesu hau silikatoen meteorizazioaren edo karbonatazio mineralaren erantzulea da. Atmosferatik $CO_2$-a kentzeko, $CO_2$-an aberatsak diren harrapatutako gasak, naturan oso ugariak diren eta oxidoak dituzten material mineralekin kontaktuan jartzen dira, hala nola olibina ($Mg_2SiO_2$), sepentina ($Mg_2Si_2O_5(OH)_4$) eta beste arroka silikatodunak. Prozesua erreaktoretan burutu daiteke, edo $CO_2$-a duen gasa injektatu egin daiteke silikatotan aberatsak diren formazio geologikoetan, edo akuifero alkalinoetan. Aipatutako erreakzioa exotermikoa da eta termodinamikoki espontaneoa, baina zinetikoki motela da, hala ere prozesua azeleratu egin daiteke materialaren aurretratamendua eginez, tenperatura altxatuz edo katalizatzaileak erabiliz prozesua fase hezean burutzen denean. Ondrey-k (2000) proposatzen du karbonatazioa magnesio silikatoarekin egitea, uretan eta $CO_2$ superkritikoarekin; eta

Caldeira-k (2000), zentral termoelektrikoen hondar-gasak itsasoko uretan disolbatuz, zentralean bertan dagoen erreaktore batean, bahiketa ozeanikoa barne. Orduan disoluzio karboniko azido bat formatuko da, edozein karbonato natural disolbatuko duena, hala nola kaltzita, aragonito, dolomita... (7.8) erreakzioari segituz. Itsasoko ura duen disoluzio horrek $Ca^{2+}$ eta $HCO_3^-$ ioiak izango lituzke, eta ozeanora itzuli eta diluituko litzateke. Teknika hori, karbonatoz eragindako disoluzioa, ozeanoan gertatzen diren disoluzio- eta nahaste-prozesu fisikoak azeleratzeaz gain, proposatutako beste harrapaketa- eta bahiketa-teknikak baino kostu gutxiagokoa izango litzateke, zeren eta kareharriaren harrobietan, tamaina desberdineko agregatuen produkzioak hondar finen (merkeen) konpuru oso handiak sortzen ditu, gero harrobitik hurbil diren emisoreen $CO_2$-a bahitzeko erabil daitezkeenak. (7.8) prozesuaren abiadura $CO_2$-aren presioaren araberakoa, hark sisteman duen agitazioaren araberakoa (turbulentzia) eta karbonatoaren gainazalaren araberakoa da, eta hondar finekin erreakzio-abiadurak $10^{-6}$ eta $10^{-5}$ mol $CO_2$/s artekoak izan daitezke, mineralaren $m^2$ bakoitzeko (Rau *et al.,* 2007). Meteorizario azeleratuaren prozesuaren berrikuspen bat, batez ere harriaren eta zementuaren industriari zuzendua, metodo honek bai industrientzat eta bai zentral emisoreentzat dituen abantailekin, hemen ikus daiteke: Langer *et al.,* 2009; eta karbonatazio-prozesuaren exotermizitatea, ikatz-planten CCSan baliatzea hemen analizatzen da: Moazzen *et al.,* 2012.

Puntu honetara iritsita, zentral termoelektrikoen ihes-gasen $CO_2$-aren harrapaketaren eta bahiketaren kostuez hitz egin daiteke. Gai horren gaineko literatura zientifikoa oso ugaria da, eta horregatik soilik zertzelada arin batzuk baino ez dira emango. Horrela, Gambini-k eta Vellini-k bapore-zikloko zentralen aspektu termodinamikoa eta ekonomikoak analizatzen dituzte, ziklo konbinatuko zentralena, ziklo konbinatua eta ikatzaren gasifikazio integratua duten zentralena eta ziklo misto aurreratuko zentralena; absortzio kimikoko $CO_2$-aren berreskurapen-sistemekin, eta osteko konpresioarekin. Sistema horiek ezartzeak zentralen efizientza % 6tik % 13ra gutxiagotu zuen, eta ekoitzitako kWh-aren prezioa % 20 eta % 42 artean garestiagotu zuen. Teknologia innobatiboz hornitutako ziklo mistoko zentralak dira efizientzia-galera gutxien pairatzen dutenak, % 50erainoko efizientzia globalak lortzen direlarik, eta emisioak 40 g $CO_2$ /kWh dira (ikus 7.25. irudia) (Gambini eta Vellini, 2000). Beste ikerketa puntual batek, ikatz haustua darabilen 600 MW-eko zentral batean eginda, efizientziaren galera % 9,8an ebaluatzen du $CO_2$-aren etanolaminaren bidezko harrapaketagatik. Osteko garraioarekin eta $CO_2$-aren bahiketarekin, potentzia nominala mantentzeko erregaiaren kontsumoa % 18,4 gehitu egin behar da, plantaren Berotze Potentzial Globala % 68 gutxitzeko (Spath, 2001). Datu puntual horiek, agian, hobe islatzen dira, era orokor batean, 7.25. irudian, non erakusten baita kontsumitu behar den energiaren eta $CO_2$-aren harrapaketa-mailaren arteko erlazioa, zentral termiko mota desberdinentzat. Zehatzago, 1 Zentrala, ikatz birrinduko planta moderno bat da; 2 Zentrala, turbina eta gas naturaleko planta bat da; 3 Zentrala, ziklo konbinatukoa da, gasifikazio integratuarekin; eta 4 Zentrala, oxigenoan erretako ikatzezkoa da, $CO_2$-a birziklatuz

errekuntzaren tenperatura moderatzeko (Shnaid, 2000). Gorago emandako kopuruak eta iruditik ondorioztatzen direnak autoazalgarriak dira: $CO_2$-aren harrapaketak eta bahiketak zentralaren potenzia nominalaren proportzio nabari bat kontsumitzen dute.




**7.25. irudia. Energia kontsumituaren eta harrapatutako eta konprimatutako $CO_2$-aren kopuruaren arteko erlazioa (Shnaid, 2000), egokitua.**

Atal honen azken puntu moduan, aipatzea merezi du Johnston eta lankideen (1999) lanean $CO_2$-aren bahiketaz zenbait teknikaren berrikuspen kritikoa egiten dela, eta IPCCn (2005), kritika zabalagoak ematen dira, teknikoak, ekonomikoak eta sozialak ere. Oraintsuago, eta gaiaren gainean dagoen bibliografia ugariaren adibide, Hasanbeigi-k eta lankideek (2012) era sakon batean teknologia emergenteak aztertzen dituzte zementu-fabriketako emisioen murrizketarako eta energia aurrezteko helburuarekin; Modahl *et al.,* 2012 erreferentzian aztertzen dira CCS teknika desberdinen abantailak eta desabantailak gas-planta termoelektriko batentzat, eta hori berori egiten da Bahna *et al.,* 2012 erreferentzian, zentral termoelektroentzat, oro har, $CO_2$-aren harrapaketarekin eta haren hodieriaren bidezko garraioarekin, eta haren bilketa formazio geologiko batean, azken egile horiek ondoko ondoriora heltzen dira: klimaren aldaketak eragindako efektu negatiboen murrizketaren onura handiagoa da toxizitateak, azidifikazioak, eutrofizazioak eta errekurtsoen kontsumoak eragindako kalteak baino.

*iii) $CO_2$-a eliminatzeko beste metodo batzuk*

Proposatu den bahiketa ozeanikoaren beste forma bat, (7.2) prozesu naturalez baliatzea izan da, non fitoplanktonak karbonoa finkatzen baitu ozeanoa mikronutriente edo makronutriente mugatzaileekin ongarrituz. Testuinguru horretan, burdinaz (mikronutriente mugatzailea), nutrienteen eduki altuko ozeanoetako uretan egindako ongarritze-ikerketek demostratu dute ozeanoetako uren fertilizazio *in situ* egitea egingarria dela, hamarka $km^2$-ko eskaletan, fitoplanktonaren produkzioa

handiki goratuz (Coale *et al.,* 1996). Ez dira aztertu, hala ere, esperimentu hauen ondorio ekologikoak, espezieen dibertsitatean aldaketak, anoxiara edo hipoxiara, egon baitaitezke, eta itsas komunitateen funtzioan eta egituran gerta daitezkeen efektu adbersoak, eta horrek eztabaida bat sortu du metodoaren gaitzesleen (Chisholm *et al.,* 2002) eta aldezleen (Johnson eta Karl, 2002) artean. Soilik adibide batek argitu ditzake ozeanoaren ongarritzearekin asoziatutako ziurgabetasunak: SEDES 2001 esperimentuan, Ipar Pazifikoan eginda, $FeSO_4$-arekin egindako ongarritzeak 20z biderkatu zuen fitoplanktonaren kopurua, baina Co, Cu eta Zn mikronutrienteen kontzentrazioak murriztu egin zituen (ikus 10.6. taula) % 26 eta % 66 artean (Yohrin, 2002), eta disolbatutako $CO_2$-aren kontzentrazioa ere (Tsuda *et al.,* 2003). Azken egile horiek erakutsi zuten ezen burdinaren biodisponibilitatea dela fitoplanktonaren biomasaren magnitudea erregulatzen duena, eta zeintzuk diren burdinaren hornidurarekiko fitoplankton-espezie sentsibleenak; zehazki, aipatutako esperimentuan, esperimentua hasi baino lehenago zegoen espezie dominatzailea, diatomeo pennatuak, desplazatuta geratu zen, espezie dominatzaile berria, diatomeo zentratu bat, askoz bizkorrago ugaritzen baitzen pennatuak baino. Aipatutako esperimentuak, eta gero egin diren beste batzuk, eskala txikian egin dira (hamarka edo ehunka $km^2$), eta denbora-tarte laburretan (aste batzuk). Eskala handiko eta denbora-tarte luzeagoko —Geoingeniaritza Proiektuen kategorian sartuko ziratekeenak, hots, Lurreko sistemen eskala handiko manipulazio teknologikoak— ongarritzeak aurkakotasun eta arbuio handiak sortu ditu erakunde ekologisten eta zientifikoen artean, zeren eta aurresangaitzak izango baitira ozeanoen elikadura-katearen oinarrian (fitoplanktonean) egindako aldaketek zein edo zeintzu propagazio-bide izango duten kate horretan zehar; are gehiago, P-aren eta N-aren moduko elikagai batzuk, C-arekin batera, hondoratu egingo lirateke, erlazio ekologikoak eta biogeokimikoak aldatuz, eta, horrela, modelo batzuek aurresaten dute eskala handiko ongarritzeak emango lukeen emaitza zera izango litzatekeela, ozeanoen eskualde oso zabaletan oxigenoa agortzea, eta horrek eragin dramatikoa edukiko luke itsas organismo guztietan, mikrobioetatik arrainetaraino (Strong *et al.,* 2009).

Ongarritze-proiektuen inpaktu ekologikoak sortutako kezkei erantzun nahiez, Nazio Batuetako Dibertsitate Biologikoaren gaineko Hitzarmeneko 191 naziok, 2008ko maiatzean, luzamendu bat adostu zuten eskala handiko ozeanoen ongarritzearen aktibitate komertzialetan; eta Londresko Itsas Kontaminazioaren gaineko Hitzarmenak, hilabete batzuk geroago, argitaratu zuen ebazpenaren arabera, ongarritze-aktibitateak ezin ziren onetsi, salbu eta «ikerketa zientifiko zilegi» zirenak, baina horrek interpretazio-arazoak sortzen ditu. Nahiz eta agintariek hainbat proiektu geldiarazi zituzten, 2012ko uztailan burutu zen orain arte egin den geoingeniaritza-esperimenturik handiena (badirudi, kanadar agintarien baimenik gabe) ozeanora gutxienez 110 t burdina sulfato egotziz, Haida Gwaii irlaren inguruan, Pazifikoko Kanadako kostaldean, eta haiek izan ziren, partzialki behintzat, 10.000 $km^2$ inguruan behaturiko planktonaren loratzearen arrazoia.

Gai eztabaidatu honekin amaitzeko, (Gussow *et al.,* 2010) erreferentzian aztertzen da zergatik den beharrezko gai honen gainean ikerketa gehiago egitea, eta (Williamson *et al.,* 2012) erreferentzian berrikuspen bat dago ozeanoen ongarritzearen geoingenieritzaren eraginkortasunaz, ingurumen-inpaktuez eta lege-arazoez.

Aipatutako metodo guztiak, nagusiki energia lortzeko egiten den erregai fosilen erreketan sortutako $CO_2$-a atmosferatik kentzean oinarritu dira. Argi dago ezen, etorkizun hurbil batean behintzat, gizateriak ez duela murriztuko bere energiaren kontsumoa, beraz, bateragarritu beharko dira energiaren kontsumoa eta $CO_2$-aren emisioen murrizketak, eta horrek suposatzen du energiaren iturri alternatiboak garatzea, gero, azpiatal berezi batean tratatuko direnak. Baina aurrretik beste puntu bat tratatu behar da.

*iv) Metanoaren eta oxido nitrosoaren emisioen murrizketak*

7.1 taulan behatzen denez, metanoaren emisio antropogenikoen atal nabarmen bat erregai fosilen sektoretik dator. Petrolioaren eta gas naturalaren produkziotik eta garraiotik datozen aktibitateen emisioak era esanguratsu batean murriztu ahal izango lirateke (% 45eraino) instalazioen (ponpatzea, oleoduktuak...) mantentze egokiaren bidez. Ikatzaren formazio-prozesu geologikoek, metano kopuru handiak sortzen dituzte, gero, meatzetako haizeztapen-sistemen bidez, atmosferara kanporatzen direnak. Metano horren kantitate esanguratsu bat (% 50eraino), berreskuratu daiteke eta energia-iturri moduan erabili (Riemer eta Freund, 1999). Metano antropogenikoaren beste atal nabarmen bat, zabortegietako hondar solidoen deskonposaketa anaerobioa da. Hondarrak sailkatuz eta papera birziklatuz, adibidez (metanoaren iturri primarioetako bat), edo hondar organikoak errez edo baliatuz (biomasa, azpiatal batean beherago ikusiko dena), metanoaren emisioa era nabarian murriztuko lukete. Metanoa berreskuratzea eta haren erabilera energia-iturri lokal moduan zabortegi kontrolatu eta sakonetan, ohiko praktika bat da Europako eta AEBko hainbat herritan. Zabortegietako metanoa baliatzeak teknika garestiak exigitzen ditu, baina, birbetetze-geruzetan eragiten duenez, ekonokikoki bideragarriagoa da, metanoaren oxidazioa eragiten duten aktibitate mikrobianoak baliatuz eta haren emisioak gutxituz (Chiemchaisti *et al.,* 2012).

Hirietako eta industrietako hondar-uretatik datorren metanoaren emisioak, hondar-uren tratamendu integralen bidez prebenitu daitezke, nazio aurreratuetako herrietan garatuz doazenak. Metanoaren emisioaren beste atal handia, nekazaritza-abelazkuntzaren arloko aktibitateak dira. Etxaldeetako metanoaren emisioa, abereen iraizkinetatik eta digestio-prozesuetatik dator. Iraizkinen biltze-sistema egoki batek metanoaren harrapaketa ahalbidetzen du, gero energia-iturri lokal moduan erabil daitekeena; eta janari moduan erabiltzen den pentsuaren kantitatean edo kalitatean egindako aldaketek metanoaren emisioak murriztuko lituzkete eta produktibitatea areagotu. Testuinguru honetan bibliografia zabala da, hausnarkarien metano-ekoizpen enterikoa moteltzeko jarraitutako estrategia desberdinen gaineko hainbat berrikuspenekin, eta (Martin *et al.,* 2010) erreferentzian topa daiteke bioteknologia

desberdinen berrikuspena, haien emaitzekin eta perspektibekin. Zehatzago, elikagaien aditibo moduan hainbat erabili dira: ionoforoak, landareen estraktuak, azido organikoak, jatorri desberdineko gantzak... eta datu ugarik erakusten dute nola dietei egiten zaien gantzen adizioak egiatan metanoaren ekoizpena gutxitu egiten duen.

Gantzen eginkizuna bikoitza da, zeren, alde batetik, errumeneko bakterio zelulolitikoen aktibitatea/bideragarritasuna inhibitzen baitute; eta beste aldetik, hidrogenoa kontsumintzen baitute, haren formazioa gutxituz, eta, beraz, metanoaren formazioa ere (Rasmussen eta Harrison, 2011). Azienda-etxaldeetatik datorren metanoaren emisioa, 2020. urtean, ia % 50 gutxitu daitekeela kalkulatzen da, eta produktibitatea areagotu egingo litzateke baldin eta aukera genomikoa moduko teknologia berriak aukeratzen badira eta aziendaren hazkuntzan ugaltze-teknika aurreratuak erabiltzen badira (Hayes *et al.,* 2012). Arroz-arloetako metano-emisioen murrizketaren gainean, laborantza-metodoen aldaketa bat suposatuko lukete, inundaziozko ohiko laborantzatik kontrolatutako ureztatze etenaren metodoetara pasatuz, baina badirudi ez direla erraz inplemetatuko. Halaber, haietako emisioak murriztu ahal izango lirateke ongarri organikoak erabiliz, eta ez ez-organikoak, $N_2O$-aren emisioen gehikuntzaren arriskuagatik. Teknika hauen erabilerak emisioak % 40an murriztuko lituzke 2020an (Reimer eta Freund, 1999).

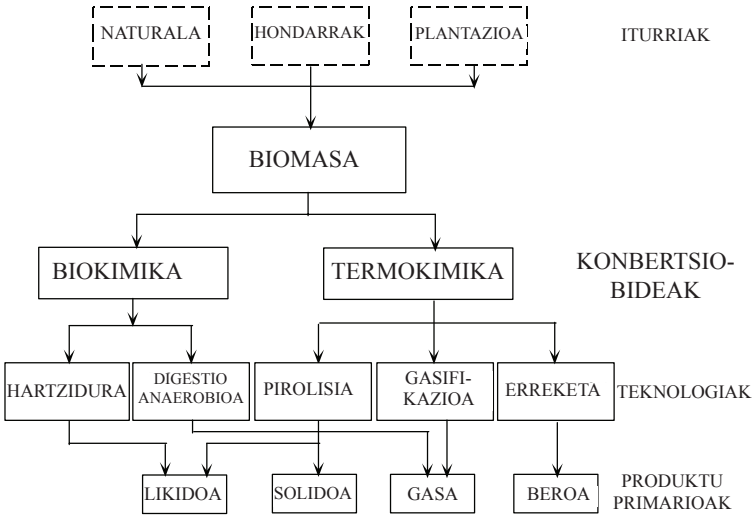
$N_2O$-aren gainean, 7.2. taulan ikusten den moduan, nekazaritza-abelazkuntza tekniken kontribuzioa, $N_2O$-aren emisio antropogenikoen artean, 4-5 Tg N/urte-koak dira, eta % 20, gutxi gorabehera, murriztu ahal izango lirateke (Mosier *et al.,* 1998), nekaratzia-metodoak aldatuz, eta metodo horien artean N-aren horniketa kontrolatua dago, uztaren premien araberakoa (horrela, murrizketa 0,21 Tg N/urte-koa litzateke); N-aren fluxuen doiketa (murrizketa, 0,14 Tg/urte); ongarritze-teknika aurreratuen erabilera (murrizketa, 0,15 Tg N/urte); eta laborantzaren, ureztatzearen eta drainatzearen optimizarioa (murrizketa, 0,15 Tg/urte). $N_2O$-aren emisio antropogenikoen artean, industriaren kontribuzioa ez da altua, eta, beste iturrien artean, azido adipikoaren eta azido nitrikoaren produkzio-prozesuak nabaritzen dira. Azken urteotan, azido adipikoaren ekoizle nagusiek $N_2O$-aren suntsitze-teknologiak inplementatu dituzte, bide katalitikoen eta termikoen bidez, eta orain bihurgailu katalitiko bat garatzen ari dira azido nitrikoaren ekoizpenean aplikagarria (Kroeze eta Mosier, 2000b). Kyotoko I Eranskineko nazio aurreratuen nekazaritzako emisioak, 1990 eta 2007 artean, % 22 gutxitu egin diren bitartean, industriako emisioak % 50 gutxitu dira; arrakasta horretan parte hartu dute CDM proiektuek (Clean Development Mechanism), UNFCCCak bultzatuak; proiektu horiek produktu kimikoen ekoizpen-fabriketan aplikatu dira, bereziki, azido nitrikoaren, azido adipikoaren eta kaprolaktamaren fabrikazioan. (Lee *et al.,* 2011) erreferentzian topatuko da CDM horien berrikuspen gaurkotu bat.

*v) Beste erregai batzuk. Energiaren iturri alternatiboak*

Puntu honetara iritsita, egile/itzultzaileen aurrean bidegurutze bat agertzen da, jarraitu ahal diren hainbat biderekin, eta bat bera ere, hasiera batean, ez da askiesgarria. Sarreran aipatu zen moduan, liburuan zehar, datuak, estatistikak eta, noiz behin bere garaian ez guztiz sendotutako hipotesi zientifikoak, zuzenduz eta gaurkotuz joan dira, baina, energia berriztagarrien une honetan, ez dirudi egingarria denik lan hori, zeren eta liburuaren jatorrizko bertsioa argitaratu zenetik pasatu diren urte gutxietan gertatu den aldaketak, nagusiki teknologikoa, ezinezkoa egiten du gaurkotze txikiak sartzea. Eta irudi batek mila hitzek baino gehiago balio duenez, XIII. ilustrazioak erakusten du teknologikoki umotuen dauden hiru energia berriztagarrien instalatutako potentziaren bilakaera, maila global batean eta azken urteotan: eolikoa, eguzkikoa (fotovoltaikoa eta kontzentratua) eta biomasarena (bioerregaien ekoizpenaren ikuspuntutik). Irudian erakusten da, halaber, nola, krisi ekonomikoaren zuloaz gain, teknologia berriztagarrietan egindako inbertsioek, instalazioetan, bide esponentzialean jarraitu duten. Aurreko energia-iturri horiei gehitu egin behar zaie: eguzkikoa, kolektoreekin, ur beroa hornitzeko, 200 milioi etxebizitzatan presente dagoena eta, azken denboretan, hozte-sistemetan ere erabilia, eta haren potentzia globala 232 GW-ekoa da; geotermikoa, instalatutako potentzia 11,2 GW-ekoa da, eta sakon errotuta Islandia moduko herrialdeetan, non, bere energia-premien % 90 baino gehiago betetzen baitu. Zerrenda horri gehitu behar zaizkio ozeanoetako energiak (undimotriza —olatuak—, mareomotriza —mareak—...), era askotako teknologiak dituztenak, haietako gehienak proba-egoeran daude, eta, funtzionamentuan, soilik 0,53 GW. Ez dira ahaztu behar, tradizionalak diren iturriak, garrantzitsuenak, kuantitatiboki, hauek direnak: hidroenergia (970 GW) eta biomasa, zeinaren kontribuzioa, munduko energia totalari, % 8,5 baita, beste berriztagarri guztien kontribuzioen batura (hidroenergia barne) baino gehiago dena (REN 21, 2012). Noski, informazioak eta aurrerapen teknologikoak bide paraleloetatik jo dute, eta, beraz informazioaren eguneratzeak eskatuko luke, gutxienez, kapitulu oso bat, horretarako hemen tokirik ez duena. Interesatuek hemen topa dezakete informazio hori: Figueruelo eta Leon, 2011, edo/eta liburu espezifikoetan, hala nola González Velasco, 2009, eta Boyle, 2012; eta ahaztu gabe IPCCk gaiaren gainean editatutako *Txosten Berezia* (IPCC, 2011), non ingurugiroa aztertzen duten hamarka zientzialarik parte hartu duten. Horregatik, hemen jarraitzen duen testua jatorrizkoa da, zuzenketa puntualak sartu gabe.

Ingurugiroaren (eta baliabideen kontserbazioaren) ikuspuntutik, hiru dira etorkizunean balia daitezkeen energia-iturri posibleak: biomasa, eguzkiko energia eta energia eolikoa, hirurak berriztagarriak, eta, printzipioz, ingurugiroarekin arinak. Biomasatik abiatuta, biomasa energia lortzeko ustiatzea, egiatan eguzkiko energia baliatzea da, hau biomateriaren formazioan erabiltzen baita, (7.2) erreakzioaren noranzkoa alderantzikatuz. Biomasa terminoa, materia organikoaren edozein motari aplikatzen zaio, jatorria prozesu biologiko batean badu, eta jatorri begetaleko zein animaleko produktuak barneratzen ditu. 7.26. irudiko eskeman erakusten denez,

ustiatze energetikorako, hiru kontsidera daitezke biomasaren iturri-taldeak: biomasa naturala, hondar-biomasa eta plantazioetan ekoitzitako biomasa (García eta Otero, 2000). Lehena, naturala, naturak sortzen du parte-hartze antropogenikorik gabe: oihanak, sastrakak... Printzipioz, ez da egokiena energia ustiatzeko helburuarekin zeren eta ekosistema naturalak degrada baititzake. Atal honetan sartu behar dira elikatze- eta nekazaritza-industrien azpiproduktuak, zuraren transformazioarenak eta hirietako hondar solidoen eta uren tratamenduaren biomateria. Nahiz eta, hasiera batean, biomateria horren erabilerak perspektiba interesgarriak dituen, batzuetan garrantzitsuagoa da hondarrak eliminatzean lortzen den deskontaminazioa ustiatze energetikoa baino; azken hori, maila lokal batean, interesgarria izan daiteke, hondar propioak erabiltzen dituzten instalazioak energiaren autohorniketarako baliatzen dira, hala nola etxaldeak, zerratokiak edo herrietako araztegiak. Biomasa ekoizteko laborantza energetikoak errealitate dira herri batzuetan, eta etanola ekoizten da Brasilen, azukre-kanaberatik abiatuta eta AEBn, artotik. Orain arte, energia lortzeko gertatu den biomasaren gehikuntza nagusia, hondar-biomasetara mugatu da, hala nola nekazaritzako, basoetako eta bazter-lurretako laborantzen hondarretara. Espainian, hondar horien 16 milioi tona ekoizten dira urtero, eta gutxi gorabehera hirietako hondar solidoen beste 14 milioi tona; lehenak, 13,8 Mtpb/urte-ko baliokidetza potentzialekoak lirateke, eta bigarrenak, 1,2 Mtpb/urte-koa (Mtpb = megatona petrolio baliokide). Energia potentzial horretatik, 1998an 3,4 Mtpb inguru elektrizitatearen ekoizpenean kontsumitu ziren; eta 2 Mtpb inguru, egurren eta nekazaritzako hondarren ohiko kontsumo domestikoan, bereziki beroketan. Energia berriztagarrien sustapen planean aurreikusten da aipatutako kopuru horiek 5,1 Mtpb-tan areagotzea elektrizitatearen generazioan, eta beste 0,9 Mtpb-tan areagotzea aplikazio teknikoetan.




**7.26. irudia. Biomasaren iturrien, prozesuen eta bukerako produktuen eskema (García eta Otero, 2000), partzialki egokitua.**

Biomasa erergia bilakatzeko bide nagusiak bi dira: metodo biokimikoak eta metodo termokimikoak. Lehen metodoetatik aipatu behar dira hartzidura alkoholikoa eta digestio anaerobioa, prozesu bitzuok mikroorganismoek egindakoak. Konbertsio termokimikoaren metodoak biomasaren beroaren bidezko deskonposaketan oinarritzen dira, hiru metodologia espezifikorekin: pirolisia, gasifikazioa eta errekuntza. Bakoitzaren baldintzen arabera, produktu solido, likido edo gaseosoen kopuru desberdinak lorzen dira, eta, fintze-prozesuen ondoren, aplikazio espezifikoak dituzten produktu sekundarioak lortzen dira. Pirolisia degradazio termikoa da, oxigenoaren absentzian, eta haren helburua da erregai likidoaren kantitate handiena lortzea; erregai hori fisikoki zein kimikoki ezegonkorra da, eta, beraz, egonkortzaileak gehitu beharko zaizkio. Bridgwater *et al.,* 1999, eta Bridgwater eta Peacocke, 1999, erreferentziak, pirolisi bizkorraren teknologia desberdinen berrikuspen kritikoak dira, eta teknika horiek duten kontribuzio potentziala berotze globalaren minimizazioan. Gasifikazio-prozesuan oxidazio partzial bat egiten da, tenperatura altuan, erregai gaseoso bat lortuz, $H_2$-z, $N_2$-z, CO-z, $H_2O$-z eta hidrokarburoz osatua, energia-eduki aldakorrarekin, erabilitako gasifikazio-atmosferaren arabera (airea, ur-lurruna, ur-lurruna eta oxigenoa...), eta prozesuaren baldintzen arabera (erreakzioak kontrakorrontean, paraleloan, ohantze fluidizatuan...). Overend, 2000b, erreferentzian aztertzen dira biomasaren ustiatze energetikorako teknika hauen garapena eta potentzialitatea. Erreketan biomasaren erabateko oxidazioa burutzen da. Sistema hori primitiboena da, eta lortzen den bero-energia baliatzen da lurrunaren ekoizpenean edo berokuntzan. Ez dago zertan esanik ezen lortutako erregaiek elektrizitatea lortzeko aplika daitezkeela (gasifikazio integratua ziklo konbinatuan, bapore-turbinak, erregai-pilak...), industriako eta hirietako berokuntzan, produktu kimikoen sintesian (amoniakoa, etilenoa, sintesi-gasa...), eta garraioaren sektorean. Jadanik aipatu da nola biomateria biokimikoki etanol bilakatzen den, etanola, lehengai azukreztatuen hartziduraz lortutakoa, gero gasolina arruntarekin nahasten da, oktano-indizea handiagotuz, eta berun-gehigarriak edo aditibo aromatikoak eliminatuz. AEBn, nahasteetan erabiltzen den gasoholak % 5-10 etanol du, eta Brasilen erabitzen denak, % 20raino. Etanoletik eratorritako eter bat ETBEa da (etil-*tert*-butil eterra), etanolaren eta isobutenoaren arteko erreakzioz lortutakoa, eta eter horrek etanolaren abantailak areagotzen ditu. Baina gasolinazko motorretan bioerregaiak erabiltzen diren arrazoi berberengatik, gasoliozko motorretan bio-olioak erabiltzen ari dira (ekilorekoa, koltzakoa...), eta haien esterifikazioaren produktuak, gasolioarekin nahasteak eginez. Biomasatik lortzeko diren erregaien artean, azken bat aipatu behar da, seguru asko etorkizun hurbil bateko erregaia izango baita, hots, hidrogenoa, zeina, aipatu den moduan, biomasaren pirolisiaren eta gasifikazioaren produktuetariko bat baita. Bi prozesu horietan, lortutako gasak, konprimatuta eta baporearekin egindako erreformatze katalitikoa pairarazi ondoren, erreaktore batera pasatzen dira, non CO-aren (eta $H_2O$-aren) gehiengoa $CO_2$ bilakatzen baita, $H_2$-aren kontzentrazioa handiagotuz, eta gero azken gas hori bereizi eta purifikatu egiten da. Biomasatik abiatuta hidrogenoa lortzeko zenbait teknologia daude eta

Spath eta Mann-en lanean (1998) teknologia horietako batzuen potentziala aztertzen da, ikuspuntu ekonomiko baten arabera.

Biomasatik eratorritako energiak energia globalaren kontsumoan duen kontribuzioa desberdina da nazio batetik bestera, eta haien zirkunstantzien araberakoa da. Horrela, Txinan, biomasaren kontribuzioa haren energia totalean % 20 ingurukoa den artean, Vietnamen % 72,5era iristen da; eta, bestalde, EBn biomasaren energiarako batez besteko kontsumoa 5 GJ ingurukoa den artean, Finlandian 47 GJ-era igotzen da (Overend, 2000). Azken puntu bat geratzen da biomasaren gainean esateko, eta zera da, haren Berotze Potentzial Globala. Bioamasaren energia-ustiapenean emititzen den $CO_2$-aren kantitatea eta biomasaren hazkunde-zikloan kontsumitu zena berdinak dira, beraz, haren erabilerak ez du atmosferako $CO_2$-aren kontzentrazioa gehituko, nahiz eta biomasaren bilketa-lanetan, energia-zentralerainoko garraioan (termoelektrikoa, esaterako) eta manipulazioan erabiltzen den erergia jatorri fosilekoa izan, horrekin datozen berotegi-efektuko gasen emisioekin. Edozein kasutan, adibidez, biomasaren gasifikazio integratua duen ziklo konbinatuko zentral batekin asoziatutako $CO_2$-aren emisioak % 4,5 ingurukoak dira, potentzia bera lukeen ikatzeko zentral batez besteko batek emitituko lituzkeen emisioak erreferentzia hartuta (Mann eta Spath, 1999); haren berotze Potentziala 46 g $CO_2$ baliokide/kWh-koa izanik, eta ikatzezko zentralen batez-bestekoa 1.022 g $CO_2$ baliokide/kWh-koa izanik (ikus 7.23. irudia).

Eguzkiko energiaren gainean esan behar da energia-iturri primarioen artean gailena dela. Erregai fosilak, biomasa, hidroenergia eta eolikoa, energia-iturri sekundarioak dira, eguzkiko energiatik eratorriak. Azken bi iturrietako energia, eskuarki, elektrizitatearen ekoizpenean erabiltzen da. Eguzkiko energia zuzenean erabiltzen da, halaber, beroketan eta elektrizitatearen ekoizpenean, bai bide termikoaz, bai bide fotovoltaikoaz. Kontsideratzen da eguzkiko energiak energia-eskariaren atal handi bat ase dezakeela. Hala ere, haren izaera etenaren kausaz (eta hori ere gertatzen zaio eolikoari), eguzkiko energia-sistema bideragarri bat garatzeko giltza da eguzkiko energia nola metatu, eta hidrogenoa lagungarri gerta dakiguke (Padin *et al.,* 2000). Horregatik, paragrafo batzuk erregai horri dedikatuko zaizkio. Izatez, jadanik aipatu da biomateriatik $H_2$-a lortzeko posibilitatea, gaur egun erregai fosiletatik abiatuta lortzen dena; horretarako erabiltzen diren prozesuak hauek dira: baporearen bidezko erreformatua; gas naturalaren eta petrolioaren frakzio arinen *cracking* termikoa; ikatzaren gasifikazioa; eta hidrokarburo astunen oxidazio partziala. Industrian ekoitzitako hidrogenoaren ia % 90 gas naturaletik dator (Das eta Veziroglu, 2001). $H_2$-a lortzeko lehengai gailena ura da:

$$H_2O \rightarrow H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \; ; \qquad \Delta H = \Delta G + T\Delta S = 285{,}8 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

eta ura deskonposatzeko eman behar den energiak izan behar du adierazi den entalpia-aldaketaren bezainbestekoa .Ematen den energia hori izan daiteke elektrikoa, elektronikoa, luminosoa, fotolitikoa, termikoa, termolitikoa eta beste prozesu

termokimikoek sortutakoa; metodo horiek energian intentsiboak dira eta ez dute beti ingurumena errespetatzen. Badaude beste prozesu batzuk, inguruko tenperaturan aritzen direnak eta oso interesgarriak direnak ingurumenaren ikuspuntutik, eta horiek prozesu biologikoak dira, bide bat irekitzen dutenak energia-iturri berriztagarrien eta amaigabeen erabileran. Beste batzuen artean, hauek erabil daitezke: uraren biofotolisia, algek eta zianobakterioek egindakoa; konposatu organikoen fotodeskonposaketa, bakterio fotosintetikoek egindakoa; konposatu organikoen ekoizpen fermentatiboa; sistema fotosintetikoak; eta bakterio fotosintetikoen eta fermentatiboen arteko sinbiosia. Das eta Veziroglu, 2001, erreferentzian, metodo desberdinen berrikuspen alderatua egiten da. Badirudi ekoizpen-prozesu fermentatiboek abantailak dituztela beste prozesu biologikoen aurrean, adibide moduan, sistema immobilizatuetan eta erregaiaren ekoizpen jarraituetan, sakarosa erabiliz, energiaren % 28raino, hidrogenoaren forman, berreskuratzen da. Bukatzeko, eguzkiko energiatik abiatuta, $H_2$-a lortzeko proiektu handiak proposatu dira, eguzki-ordu asko dituzten eskualdeetan, hala mola Mediterraneoaren inguruko nazioetan edo Afrikako basamortutetan; zehazki, posible da, teknikoki eta ekonomikoki, Europako elektrizitate-sareetan 3.500 MW integratzea 2005ean, eta 23.000 MW 2025ean, eguzki-plantetan ekoitziak, edo/eta, urtean $6,8 \times 10^9$ $Nm^3$ $H_2$ (Rosa *et al.,* 1998). Azken ohar bat, iturri alternatiboen potentzialitatea erakusten duena. Kanariar uharteetan CanarHy proiektua garatzen ari dira, energia eolikoz eragindako sistema autosufiziente bat, elektrizitaterako, berorako eta edateko ura ekoizteko energia sortzeko gai dena, metatze-tresna moduan eta energia-bektore moduan $H_2$-a erabiliz. Sistema oso malgua da, eta puntako orduetan sarean elektrizitatea sartzea ahalbidetzen du, hidrogenoa eta ur potablea (desalinizatzailea) sortzea haizea jotzen duenean, eta jotzen ez duenean, erregai-zeluletan metatutako hidrogenoa erabiltzea ahalbidetzen du (Gómez *et al.,* 1998).

Kontsiderazio ekonomiko-estrategikoak aparte utzita, aipatu diren energia-iturriak, eta aipatu gabeko beste batzuk, planteatu dira gaur egun erabiltzen diren erregai fosiletan oinarritutako iturrien alternatiba moduan, berotegi-gasen emisioen murrizketa lortzeko helburuarekin. Bukaerako laburpen moduan, 7.9. taulan erkatzen dira energia-iturri batzuen berotegi-gasen emisioak, $CO_2$ baliokide moduan, ekoitzitako energia-unitatetan adierazita. Taulan ematen diren balioak, iturria osatzen duen prozesu-katean zehar ebaluatu dira. Horrela, energia nuklearraren kasuan, berotegi-efektuko gasetara gehien kontribuitzen dutenak hauek dira: mineralaren erauzketa eta aberasketa; zentralaren eraiketa eta haren martxan ibiltzea. Hidroelektrikoen kasuan, urtegietako urek emititzen dituzten berotegi-gasen emisioa da emisio-iturri nagusia. Energia fotovoltaikoaren kasuan, Si-arekin asoziatutako emisioak dira kontribuzio nagusia. Edozein kasutan, erregai fosiletan oinarritzen diren zentralak dira emisore handienak, beste edozein iturriren aurrean (van de Vate, 2002).

*v) Amaierako gogoetak*

Zientzialariak partikularki, eta herritarrak oro har, kontziente dira Berotze Potentzial Globala duten gasen emisio antropogenikoak ugariagoak direla. Nahiz eta, adierazi den moduan, nazio kontaminatzaile handienetako batzuk berotegi-gasen emisioak murrizteko neurriak hartuz doazen, kontuan hartzen bada Berotze Potentzial Globala akumulatiboa dela, aurreikustekoa da troposferaren Berotze Potentzial Globala handiagotuz joango dela, eta harekin, planetaren tenperaturen gehikuntzaren posibilitatea, aurreko paragrafoetan aipatu diren ondorioekin. Bakarrik energia-iturri alternatibo eta aratzen ekoizpena ahalbidetzen duten teknologien inplantazio orokorrak, edo $CO_2$-aren bahiketa orokorrak, murriztu dezakete, edo behintzat galgatu edo moderatu aurreikusten den klimaren aldaketa.

Aipatzeko geratzen da puntu eztabaidatu bat: jadanik gertatu al dira berotegi-efektuak eragindako planetaren beroketak? 7.2. irudiak erakusten duenez, iraganean egon ziren planetaren tenperaturen zikloak gorakadekin eta beherakadekin. Gorakada horiek, berotegi-efektuak eragindakoak izan al dira? Nola edo zergatik gertatzen dira ziklo hotzak? Badirudi Eguzkiarekiko Lurrak duen orientzio erlatiboaren aldaketa periodikoek, hamarka mila urtekoak, aldaketak eragin dituztela Lurrak Eguzkitik hartzen duen erradiazioaren kantitatean: hau da Milankovich bortxaketa deitzen dena. Eguzki-orbanen intentsitatean gertatzen den beste aldaketa zikliko batek, hamaika urtekoa, eguzki-konstantean aldaketak eragiten ditu. Halaber, ozeanoen zirkulazioaren aldaketei egotzi zaizkie batzuetan gertatzen diren tenperaturaren aldaketa bat-batekoak. Edozein kasutan, ez dirudi 7.1. irudian agertzen diren azken 50 urteetako tenperatura-gorakadak, edo XII.b) ilustrazioan erakusten diren azken mende eta erdikoak, fenomeno zikliko horiei egotzi ahal zaizkiela, zeren eta, behatzen den moduan, XX. mendea txarto bukatu bazen ere, ez dirudi XXI. mendea hobeto hasi denik: azken 150 urteetan erregistratu diren hamar tenperatura-gorakada handienetatik, bederatzi XXI. mendeko lehen hamarkadan gertatu dira; eta XIV. ilustrazioan ikusten da nola sentitu diren tenperaturaren gorakada horiek planetako eskualde desberdinetan.

Azkenez, eta ondorio moduan: gizateria paradoxa baten aurrean dago. Posibilitatea dago (gero eta oinarri txikiagoa duena), $CO_2$-aren kontzentrazio efektiboa bikoizten denean, kliman ondorio nabarmenik ez gertatzeko, eta emisioen gehikuntza hori ekiditeko kontsumitu diren esfortzuak zama ekonomiko astuna izateko, bai nazio aurreratuentzat eta bai garapen-bidean daudenentzat. Beste alde batetik, baldin zientzialariek egin dituzten iragarpenak zuzenak badira, eta ez badira neurri egokiak hartzen gasen kontzentrazioen gehikuntza prebenitzeko, oraingo belaunaldiak eta, batez ere etorkizunekoak, Lurraren kliman aldaketa bat-batekoak kolektiboki pairatuko dituzte, eta agian kanbiamendu horiek katastrofikoak dirateke. Baina hemen, eta agian testuingurutik kanpo, erreflexio bat egitea komeni da. Erraza da guretzat, gizabanako moduan, ez sentitzea tarteko Kyotoko Protokoloaren

ondorioetan, eta pentsatzea gobernuak direla eta konpainia handiak direla berotegi-gasen emisioen murrizketa sustatu behar dutenak. Hala ere, nahiz eta Kyotoko Protokoloak nazioen emisioen mailak definitzen dituen, ez ote dizkiogu geuk geure Kyoto propioak geure buruari ezarri behar? Reay-k dioen moduan, automobilaren modeloan aldaketa soil bat egitea, lau arbola landatzea, etxeko aire girotuaren sistemaren isolamendua hobetzea, nahikoa izango lirateke Estatu Batuetako familia ertain batean, berotegi-gasen emisioan % 13ko murrizketa ahalbidetzeko, 1990eko maila baino maila baxuago batera eramateko, hots, protokoloaren erreferentzia urtearekiko (Reay, 2001).

## *ERREFERENTZIAK*


Adams, J. M. eta Piovesan, G. (2002): *Chemosphere*, **49**, 805-819.

Batllori, X.; Borot-Puig, F. eta Rodríguez-Larena, M. C. (1998): *Afinidad*, **55**, 85-92.

Blasing, T. J. (2013): "Recent Greenhouse Gas Concentrations" *in* CDIAC (Carbon Dioxide Information Analysis Center), <http://cdiac.ornl.gov/pns/current_ghg.html>.

Bolin, B. eta Kheshgi, H. S. (2001): *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **98**, 4.850-4.854.

Bouwman, A. F.; Boumans, L. J. M. eta Batjes, N. H. (2001): *Global Estimates of Gaseous Emission of $NH_3$, NO and $N_2O$ from Agricultural Land*, Food and Agriculture Organisation, Erroma, 57. or.

Bouwman, A. F.; Boumans, L. J. M. eta Batjes, N. H. (2002): *Global Biogeochem. Cycles*, **16(4),** 1.080.

Brasseur, G. P.; Orlando, J. J. eta Tyndall, G. S. (1999): *Atmospheric Chemistry and Global Change,* Oxford University Press, New York.

Brewer, P. G.; Friederich, G.; Peltzer, E. T. eta Orr, F. M. (1999): *Science*, **284**, 943-945.

Brewer, P. G. eta Orr, F. M. Jr. (2000): *Chem. Ind. (London)*, **17**, 567-571.

Bridgwater, A. V.; Meier, D. eta Radlein, D. (1999): *Org. Geochem.*, **30**, 1.479-1.493.

Bridgwater, A. V. eta Peacocke, G.V.C. (1999): *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **4**, 1-73.

Caldeira, K. (2000): *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 225-228.

Chen, Y-H. eta Prinn, R. G. (2006): *J. Geophys. Res.*, **111**, D10307/1-D10307/25.

Ciscar, J. C.; Iglesias, A.; Feyen, L.; Szabo, L.; Van Vegemorter, D.; Amelung, B.; Nicholls, R.; Watkiss, P.; Christensen, O. B.; Dankers, R.; Garrote, L.; Goodess, C. M.; Hunt, A.; Moreno, A.; Richards, J. eta Soria, A. (2011): *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **108**, 2.678-2.683.

Coale, K. H.; Jonson, K. S.; Fitzwater, S. E.; Gordon, R. M.; Tanner, S.; Chavez, F. P.; Ferioli, L.; Sakamoto, C.; Rogers, P.; Millero, F.; Steinberg, P.; Nightindale, P.; Cooper, D.; Cochlan, W. P.; Landry, M. R.; Costantinou, J.; Rollwagen, G.; Trasvina, A. eta Kudela, R. (1996): *Nature*, **383**, 495-501.

Comisión Europea (2001): "A global strategy for atmospheric interdisciplinary research in the European research area, AIRES in ERA", *Air Pollution Research Report,* **76,** Comisión Europea, Luxenburgo.

Cooke, W. F.; Liouss, C.; Cachier, H. eta Feichter, H. (1999): *J. Geophys. Res.*, **104**, 22.137-22.162.

Crutzen, P. J. eta Lelieveld, J. (2001): *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **29**, 17-45.

Das, D. eta Veziroglu, T. N. (2001): D. Das eta T. N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 13-28.

Dias, D.; Tchepel, O.; Carvalho, A.; Miranda, A. I. eta Borrego, C. (2012): *Sci. World. J.*, **7,** Art. ID 409546.

Dlugokencky, E. (2013): NOAA/ESRL Carbon Cycle, <http://www.esrl.naa.gov/gmd/ccgg/>.

DOE, (1999): "Carbon Sequestration. Research and Development", Report DOE/SC/FE-1; U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy (1999ko abendua). Sarean eskuragarri: <www.ornl.gov/carbon_sequestration/>.

Dutton, G. S.; Elkins, J. W. eta Hall, B. D. (2013): "Chloroflurocarbon-11 data, Chloroflurocarbon-12 data and Chloroflurocarbon-113 data". Hemendik: "NOAA/ESRL halocarbons in situ Program", <http://www.esrl.noaa.go/gmd/dv/data>.

EDGAR (2011): EDGAR Proiektuaren 4.2 bertsioa (Emissions Database for Global Atmospheric Research), Europako Batzordearen proiektu globala, European Commission (Joint Research Center) eta Netherlands Environmental Assessment Agency, <http://edgar.jrc.ec.europe.eu>.

EEA (2012a): "Annual European Union greenhouse gas inventory 1990-2010 and inventory report 2012", *European Environmental Agency, Technical Report*, **3/2012,** Kopenhage.

EEA (2012b): "Greenhouse gas emission trends and Projections in Europe 2012", *European Environmental Agency, EEA Report,* **6/2012,** Kopenhage.

EEA (2012c): "Climate change, impact and vulnerability in Europe 2012", *European Environmental Agency, EEA Report/No,* **12/2012,** Kopenhage.

EEA (2013): *European Environmental Agency. Data and maps: "Atmospheric concentration of Nitrous Oxide"* , <http://www.eea.europe.eu/data-and-maps/figures>.

Elrod, M. J. (1999): *J. Chem. Educ.*, **76**, 1.702-1.705.

Evans, W. F. J. eta Puckrin, E. (2001): *Atmos. Environ.*, **35**, 71-77.

Ferretti, D. F.; Miller, J. B.; White, J. W. C.; Etheridge, D. M; Lassey, K. R; Lowe, D. C.; MacFarling Meure, C. M.; Dreier, M. F.; Trudinger, C. M.; van Ommen, T. D. eta Langerfelds, R. L. (2005): *Science*, **309**, 1.714-1.717.

Freund, P. (1998): in B. Eliasson, P. Riemer eta A. Wokaun (ed.), *Greenhouse Gas Control Technol,* Proc. Int. Conf., 4th, Elsevier, Oxford, 497-502.

Gambini, M. eta Vellini, M. (2000): *Int. Jt. Power Gener. Conf.: Power Fuels Combust. Technol. Nucl. Eng., Proc.*, 453-456.
García, P. eta Otero, J. (2000): *Energía (Madrid)*, **26**, 61-70.
Global Carbon Project (2012): <www.globalcarbonproject.org>.
Gómez, A.; Gónzalez, A.; Luque, R.; Pérez, J.; García, J. eta Perdomo, M. (1998): in J. C. Bolcich eta T. N. Veziroglu (ed.), *Hydrogen Energy Prog. XII, Proceeding of the 12th World Hydrogen Energy Conf.,* Asociación Argentina del Hidrógeno, Buenos Aires, **1**. bol., 377-386.
Hansen, J. E.; Sato, M.; Lacis, A.; Ruedy, R.; Tegen, I. eta Mattews, E. (1998): *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **22**, 12.753-12.758.
Hansen, J.; Ruedy, R.; Sato, M.; Imhoff, M.; Lawrence, W.; Easterling, D.; Peterson, T. eta Karl, T. (2001): *J. Geophys. Res.*, **106**, 23.947-23.960.
Hansen, J.; Ruedy, R.; Sato, M. eta Lo, K. (2002): *Science*, **295**, 275.
Hansen, J.; Ruedy, R.; Sato, M. eta Lo, K.; Lea, D. W. eta Median-Elizade, M. (2006): *Proc. Natl. Acad. Sci. USA,* **103,** 14.288-14.293.
Haywood, J. M.; Roberts, D. L.; Slingo, A.; Edwards, J. M. eta Shine, K. P. (1997): *J. Clim.*, **10**, 1.562-1.577.
Haywood, J. M.; Ramaswamy, V. eta Soden, B. J. (1999): *Science*, **283**, 1.299-1.303.
Haywood, J. M. eta Ramaswamy, V. (1998): *J. Geophys. Res.,* **103**, 6.043-6.058.
Highwood, E. J.; Shine, K. P.; Hurley, M. D. eta Wallington, T. J. (1999): *Atmos. Environ.*, **33**, 759-767.
Houweling, S.; Dentener, F. eta Lelieveld, J. (2000): *J. Geophys. Res*., **105**, 17.243-17.255.
IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change (1995): *Climate Change 1994: Radiative Forcing of Climate Change and an Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*, Cambridge University Press, Cambridge.
————————, (1996a): *Contribution of Working Group I to the Second Assessment Report of IPCC "Climate Change 1995: The Science of Climate Change"*, Cambridge University Press, New York.
————————, (1996b): *Contribution of Working Group II to the Second Assessment Report of IPCC Climate Change 1995,* Cambridge University Press, New York.
IPCC (2000): *Emission Scenaries,* Special Report of IPCC Working Group III, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
IPCC (2001): *Summary for Policymakers,* Report of Working Group I of IPCC.
IPCC (2007): Solomon, S.; Qin, D.; Manning, M.; Alley, R. B.;Berntsen, T.; Bindoff, N. L.;Chen, Z.; Chidthaisong, A.; Gregory, J. M.; Hegerl, G. C.; Heimann, H.; Hewitson, B.; Hoskins, B. J.; Joos, F.; Jouzel, J.; Kattsov, V.; Lohmann, U.; Matsuno, T.; Molina, M.; Nicholls, N.; Overpeck, J.; Raga, G.; Ramaswamy, V.; Ren, J.; Rusticucci, M.; Somerville, R.; Stocker, T. F.; Whetton, P.; Wood,

R. A. eta Wratt, D., "Climate Change 2007: The Physical Science Basis", in S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B.; Averyt, M. Tignor eta H. L. Miller (ed.), *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,* Cambridge University Press, Cambridge (UK) eta New York (AEB).

IPCC (2007a): *Cambio climático 2007: Informe de síntesis: Contribución de los Grupos de trabajo I, II eta III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*, idazketa-talde nagusia: R. K. Pachauri eta A. Reisinger, IPCC, Geneva (2008).

Jacobson, M. Z. (2000): *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 217-220.

————————, (2001a): *Nature*, **409**, 695-697.

————————, (2001b): *J. Geophys. Res.*, **106**, 1.551-1.568.

Jody, B. J.; Daniels, E. J. eta Wolsky, A. M. (1998): *Proc. Am. Power Conf.*, **60**, 27-32.

Johnston, P.; Santillo, D.; Stringer, R.; Parmentier, R.; Hill, B. eta Krueger, M. (1999): *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **6**, 245-246 (1999) eta Greenpeace Research Laboratories, "Technical Note 01/99". Greenpeace International, Amsterdam.

Jouzel, J.; Barkov, N. I.; Barnola, J. M.; Bender, M.; Chappellaz, J.; Genthon, C.; Kotlyakov, V. M.; Lipenkov, V.; Lorius, C.; Petit, J. R.; Raynaud, D.; Raisbeck, G.; Ritz, C.; Sowers, T.; Stievenard, M.; Yiou, F. eta Yiou, P. (1993): *Nature*, **364**, 407-412.

Khalil, M. A. K.; Shearer, M. J. eta Rasmussen R. A. (2000): "Methane sinks, distribution and trends", 6. kap., in M. A. H. Khalil (ed.), *Atmospheric Methane*, Springer-Verlag, Berlin.

Khalil, M. A. K. (2000): "Atmospheric methane", 1. kap., in M. A. H. Khalil (ed.), *Atmospheric Methane*, Springer-Verlag, Berlin.

Kirk-Davidoff, D. B.; Hintsa, E. J.; Anderson, J. G. eta Keith, D. W. (1999): *Nature*, **402**, 399-401.

Kroeze, C.; Dumont, E. eta S. P. Seitzinger, (2005): *Environ. Sci*., **2,** 159-165.

Kroeze, C. eta Mosier, A. (2000): in J. Van Ham *et al. (ed.), Non-$CO_2$ Greenhouse Gases: Sci. Understanding, Control Implementation, Proc. Int. Symp.*, 2nd, Meeting Date 1999, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 45-64.

Kroeze, C. eta Mosier, A. (2000): in J. Van Ham *et al.* (ed.), *Non-$CO_2$ Greenhouse Gases: Sci. Understanding, Control Implementation, Proc. Int. Symp.*, 2nd, Meeting Date 1999, Kluwer Academic Press, Dordrecht, xxiii-xxvi.

Le Quéré, C.; Andres, R.; Boden, T. ; Conway, T.; Houghton, R.; House, J.; Marland, G.; Peters, G. P.; van der Werf, G.; Ahlström, A.; Andrew, R.; Bopp, L.; Canadell, J.; Ciais, P.; Doney, S.; Enright, C.; Friedlingstein, P.; Huntingford, C.; Jain, A.; Jourdain, C.; Kato, E.; Keeling, R.; Klein Goldewijk, K.; Levis, S.; Levy, P.; Lomas, M.; Poulter, B.; Raupach, M.; Schwinger, J.; Sitch, S.; Stocker, B.; Viovy, N.; Zaehle, S. eta Zeng, N. (2012): *Earth Syst. Sci. Data Discuss.,* **5***,* 1.107-1.157.

Lelieveld, J.; Crutze, P. J. eta Dentener, F. J. (1998): *Tellus, Ser B*, **50**, 128-150.

MAAMA (2012): *Datos del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Secretaría de Estado de Medio Ambiente*, Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural, Madril.

Mann, M. K. eta Spath, P. L. (1999): in R. P. Overend eta E. Chornet (ed.), *Biomass, Proc. Biomass Conf. Am., 4th.*, 1, bol., Elsevier, Oxford, 379-385.

Martin-Rosset, W.; Vermorel, M. eta Fleurance, G. (2012): "Forages and Grazing in Horse Nutrition", EAAP Publication 132, Wageningen Academic Publishers, 485-492.

McMichael, A. J. eta Dear, K. B. G. (2010): *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **107**, 9.483-9.484.

Meng, X.; Zhang, Y.; Zhao, Z.; Duan, X.; Xu, X. eta Kan, H. (2012): *Sci. Total Environ.*, **435-436**, 215-221.

Mikaloff Fletcher, S. E.; Tans, P. P.; Bruhmiler, L. M.; Miller, J. B. eta Heimann, M. (2004): *Global Biogeochem. Cycles*, **18**, GB4005/1-GB4005/15.

Mossier, A. R.; Duxbury, J. M.; Freney, J. R.; Heinemeyer, O. eta Minaki, K. (1998): *Clim. Change*, **40**, 7-38.

Murugappan, A. eta Subbarayan, S. (2010): *Everyman's Sci.*, **45**, 102-105.

Nevison, C. D.; Lueker, T. eta Weiss, R. F. (2004): *Global Biogeochem. Cycles*, **18**, GB1018.

Nevison, C. D.; Butler, J. H. eta Elkins, J. W. (2003): *Global Biogeochem. Cycles,* **17(4),** 30-1.

Niwas, R.; Sing, D. P.; Srivastava, S. B.; Paswan, V .K. eta Albial, A. M. (2012): *Environ. Ecol*., **30,** 1.109-1.114.

Olivier, J. G. J.; Van Aardenne, J.; Dentener, F.; Pagliari, V. eta Ganzeveld, L. eta Peters, J. (2005): *Environmental Sciences*, **2**, 81-99.

Olivier, J. G. J.; Jaussens-Maenhaut, G. eta Peters, J. A. H. W. (2012): *Trends in Global $CO_2$ Emissions. 2012 Report,* PBL Netherlands Environment Assessment Agency.

Ondrey, G. (2000): *Chem. Eng. (N.Y.)*, **107**, 41., 43., 45. or.

Ostro, B.; Rauch, S. eta S. Green, S. (2011): *Environ. Res.* **111**, 1.258-1.264.

Overend, R. P. (2000a): "State of Art: Biomass and Bioenergy", *Energy 2000: State of Art*, Balaban Publishers and International Energy Foundation, L'Aquila (Italia), 23-46.

Overend, R. P. (2000b): *Renewable Energy World*, **3**, 28-37.

Padin, J.; Veziroglu, T. N. eta Shahin, A. (2000): *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, 295-317.

Peltzer, E. T.; Brewer, P. G.; Friederich, G. eta Rehder, G. (2000): *Am. Chem. Soc., Fuel Chem. Division Prepr.,* **45**, 794-798.

Peltzer, E. T.; Brewer, P. G.; Dunk, R. M.; Erickson, J.; Rehder, G. eta Walz, P. (2002): *Am. Chem. Soc., Fuel Chem. Division Prepr.,* **47**, 23-24.

Penner, J. E.; Chuang, C. C. eta Grant, K. (1998): *Clim. Dyn.*, **14**, 839-851.

Pinnock, S.; Hurley, M. D.; Shine , K. P.; Wallington, T. J. eta Smyth, T. J. (1995): *J. Geophys. Res.*, **100**, 23.227-23.238.

Rafiu, O. Y.; Zainura, Z. N.; Ahmad, H. A.; Hassan, M. A. A. eta Din, M. F. M. (2012): *Renew. Sust. Energy Rev*., **16**, 5.059-5.070.

Riemer, P. eta Freund, P. (1999): in B. Eliasson, P. Riemer eta A. Wokaun (ed.), *Greenhouse Gas Control Technol., Proc. Int. Conf.*, 4th, Meeting Date 1998, Elsevier, Oxford, 755-760.

Rosa, F.; Fernández, V.; Isorna, F. eta López, E. (1998): in J. C. Bolcich eta T. N. Veziroglu (ed.), *Hydrogen Energy Prog. XII, Proceeding of the 12th World Hydrogen Energy Conf.,*1. bol., Asociación Argentina del Hidrógeno, Buenos Aires, 65-73

Scheehle, E. A.; Irving, W. N. eta Kruger, D. (2002): "Global anthropogenic methane emission", in J. Van Ham, A. P. Baede, R. Guicherit eta J.Williams-Jacobse (ed.), *Non-$CO_2$ Greenhouse Gases*, Millpress, Rotterdam, 257-262.

Schult, I.; Feichter, J. eta Cooke, W. F. (1997): *J. Geophys. Res.*, **102**, 30.107-30.117.

Seinfeld, J. H. eta Pandis, S. N. (1998): *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change,* John Wiley & Sons, New York.

Seitzinger, S. P.; Kroeze, C. eta Styles, R. V. (2000): *Chemosphere: Global Change Sci.*, **2**, 267-279.

Sherwood, S. C. eta Huber, M. (2010): *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **107**, 9.552-9.555.

Shine, K. P.; Fuglestvedt, J. S.; Hailemariam, K. eta Stuber, N. (2005): *Clim. Change*, **68**, 281-302.

Shnaid, I. (2000): *J. Mech. Behav. Mater.*, **11**, 373-379.

Shuman, E. K. (2011): *Intern J. Occup. Environ. Med.*, **2**, 11-19.

Smith, S. S.; D. N. Jordan eta E. P. Hamerlynck (1999): "Effects of elevated $CO_2$ and temperature stress on ecosystem processes", in Y. Luo eta H. A. Mooney (ed.), *Carbon Dioxide and Environmental Stress*", Mooney, Academic Press, San Diego, 107-137.

Spath, P. L. eta Mann, M. K. (1998): in J. C. Bolcich eta T. N. Veziroglu (ed.), *Hydrogen Energy Prog. XII, Proceeding of the 12th World Hydrogen Energy Conf.,* 3. bol., Asociación Argentina del Hidrógeno, Buenos Aires, 2.057-2.067.

Spath, P. L. (2001): *Am. Chem. Soc., Fuel Chem. Division Prepr.*, **46**, 70-71.

Sussmann, R.; Forster, F.; Rettinger, M. eta Bousquet, P. (2012): *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 4.885-4.891.

Tans, P. (NOAA/ESRL) eta Keeling, R. (Scripps Institution of Oceanography) (2013): *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*, <www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends> eta <scrippsco2.uscd.edu/>.

TAR (2001): *Third Assessment Report: Climate Change 2001*, IPCC.

Tegen, I.; Koch, D.; Lacis, A. A. eta Sato, M. (2000): *J. Geophys. Res.*, **105**, 26.971-26.989.

Van Aardenne, J. A.; Dentener, F. J.; Olivier, J. G. J.; Klein Goldewijk, C. G. M. eta Lelieveld, L. (2001): *Global Biogeochem. Cycles*, **15,** 909-928.

Voorhees, A. S.; Fann, N.; Fulcher, C.; Dolwick, P.; Hubbell, B.; Bierwagen, B. eta Morefield, P. (2011): *Environ. Sci. Technol*., **45**, 1.450-1.457.

Wang, J. S.; Logan, J. A.; McElroy, M. B.; Duncan, B. N.; Megretskaia, I. A. eta Yantosca, R. M. (2004): *Global Biogeochem. Cycles*, **18(3),** GB3011/1-GB3011/30.

Wuebbles, D. J. eta Hayhoe, K. (2002): *Earth Sci. Rev*., **57**, 177-210.

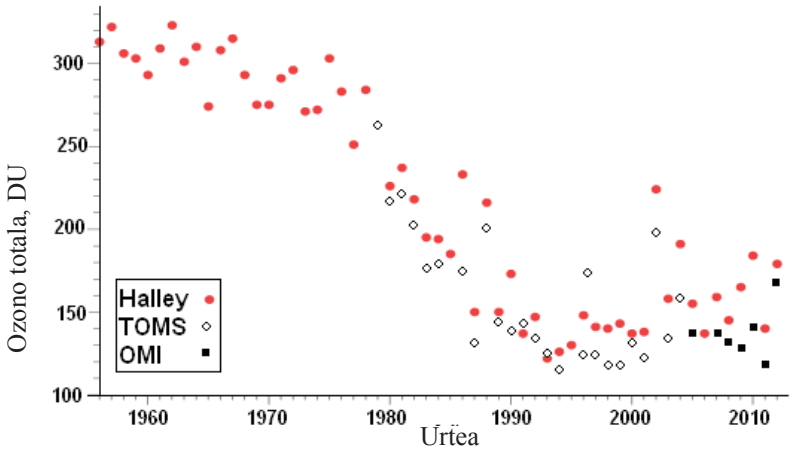
# 8. Ozono-geruza

## *8.1. ESTRATOSFERA: OZONO-GERUZA*

1. kapituluan aztertu zen moduan, atmosfera, 110 km-ko altueraraino, lau eskualdetan banatzen da: troposfera, Lurretik hurbilen dagoena, haren kimika izan da orain arte gure azterketaren objektu ia bakarra; estratosfera, 10-16 km-etatik 50 km ingururaino hedatzen dena; mesosfera eta ionosfera (ikus 1.5. irudia). Behe-geruza horretan masa atmosferikoaren % 75 metatzen da, eta estratosferan % 20a. Troposferan [$O_3$]-a aldakorra da, eta kontaminazio-mailaren arabera hamarka eta ehunka ppm inguruan dago. Estratosferan haren kontzentrazioa zenbait ppm-raino irits daiteke, 1.4 irudiak erakusten duen moduan, eta planetaren bizi-baldintzen mantenuan paper funtsekoa jokatzen du, UV erradiazioen iragazki moduan aritzean. Gure buruen gaineko edonolako ozono kantitateren murrizketa, ezagutzen dugun biziaren kontrako mehatxua da. Horregatik da, hain zuzen, ingurumenaren kontrako mehatxu oso larria ozono-geruzan, Antartikaren gainean, agertutako «zulo» handi hori.

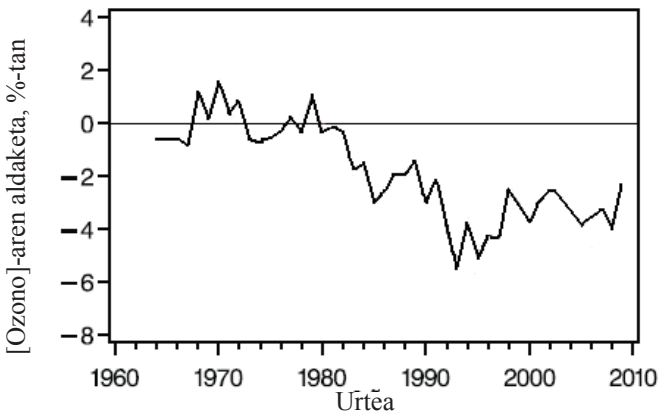
Ozono atmosferikoaren kantitate totala planetaren edozein punturen gainean Dobson unitatetan (DU) adierazten da. DU honela definitzen da: 0,01 mm-ko lodiera duen $O_3$ puruko geruza, 1 atm-ean eta 273 K-ean. Latitude epeletan, ohiko kantitatea 350 DU ingurukoa da, eta, bestalde, estratosferako haizeen kausaz, $O_3$-a ekuatoretik poloetarantz eramana da, eta horrek egiten du eskualde ekuatorialetan ohiko kantitateak soilik 250 DU ingurukoak izatea, eta eskualde polarretan 450 DUraino iristea, salbu eta zuloak agertzen direnean. Kontzentrazio hauek, gainera, urtaroekin aldatu egiten dira.

Ozonoaren ekoizte- eta suntsipen-prozesuen azterketa egiten hasi aurretik, badirudi komenigarri dela ozono-zuloaren gaineko iruzkin batzuk egitea. Joe C. Farman-ek eta lantalde zientifiko batek aurkitu zuten Antartikan —eskualde horretan 1957tik [$O_3$]-a erregistratzen ari zirela— $O_3$-aren kantitateak jaitsi egiten zirela urrian eta urte guztietan. 80ko hamarkadaren erdialdean, $O_3$-aren galera udaberri antartikoan kantitate osoaren ia % 50 izateraino iritsi zen, eta, hori dela-eta, Antartikaren gaineko ozono-geruzan kokaturiko zulo batez mintzatzen hasi ziren, 8.1. irudian erakusten den moduan, non ematen baitira lurrean kokatutako instrumentuen datuak (Halley Badia), Nimbus sateliteetan kokatutako TOMS sentsoreek (Total Ozone Mapping Spectrometer) Antartika gainean hartutako datuak eta Aura satelitean kokatutako OMI instrumentuak (Ozone Monitoring Instrument) hartutako datuak.




**8.1. irudia. [$O_3$]-aren urriko batez besteko balioak Halley Badiako Estazioaren gainean (Antartika), (NASA, 2013) lanetik egokitua.**

Hainbat urtetan zehar espekulatu egin zen ea zuloaren agerpena fenomeno naturala izango ote zen (efektu atmosferikoren batek sortua), ala nolabaiteko prozesu kimiko baten ondorio izango ote zen. Bi posibilitate horien artean bereizteko, Susan Salomon doktorea buru zuen espedizio estatubatuar bat Antartikara abiatu zen 1986an; talde horrek atmosfera antartikoaren gainean substantzia kimiko zenbait identifikatu zituen, eta ondorio honetara iritsi ziren: zuloa kloro-kontaminazioak eraginda zegoela. Eta ez bakarrik hori, baizik eta ondorio horietatik abiatuta, aurresan egin zen ezen zuloa agertzen jarraituko zuela hurrengo hamarkadetako udaberri guztietan, eta antzeko zulo bat ager zitekeela Ipar poloan [aurkikuntza hauen ondorioz, gobernuek klorofluorokarbonoak bultzatzaile gisan erabiltzearen debekua legislatu zuten, jadanik hainbat bidez iruzkindu dena]. Eta horrela izan da: azken urteetan ikusi izan da $O_3$-a ez dela ari soilik Antartikan desagertzen, baizik eta 2011n, Manney-k eta kolaboratzaileek adierazten duten moduan (Manney *et al.,* 2011), «lehen» zuloa agertu zen Artikoan, apirilaren 2ko ozono-geruzan ikusten den moduan, eta tenperatura-mapan ikusten den moduan (Julich, 2011). Ozonoaren datuen mapa, OMIk emandakoak dira. Halaber, badirudi ozonoa mundu guztian desagertzen ari dela, 8.2. irudiak erakusten duen moduan, non aldaketak ematen baitira, %-tan, 1964-1980 periodoarekiko. Ikusten denez, gutxipen hori 80ko urteetan jarri baitzen agerian (Remsberg *et al.,* 2001); iruditik iragazi egin dira urtaroen zikloari lotutako eraginak (1 urte), eguzkiaren zikloari lotutakoak (12 urte) eta oszilazio ia-biurtekoak (2 urte). 1992-93 urteetan gertatutako beherapena Pinatubo sumendiaren erupzioari leporatzen zaio, jadanik aipatua izan dena.




**8.2. irudia. [$O_3$] totalaren aldaketa, batez bestekoa eginda, 60° N eta 60° N latitudeen artean, (Osasunaren Mundu Erakundea, OME, 2011) lanetik egokitua.**

Ozonoaren gutxipen mundial hau ingurugiroaren arazo kezkagarria da, eta arlo honetan gobernu desberdinek egindako arauetariko asko substantzia kimiko zenbait erabiltzearen debekua edo/eta emisioen mugatzea ildo horretatik doaz. Zorionez, eta 8.2. irudiak iradokitzen duenez, badirudi azken urteotan 80ko hamarkadako eta 90eko hamarkadako lehen erdiaren joera geratu egin dela, eta ez hori bakarrik, ematen du ezen mende honetako urteetan joera negatiboa alderantzikatu egin dela, eta horrela, adibidez, Ipar hemisferioko latitude ertainetan eta 1979-1995 tartean, balio negatiboak (gutxi gorabehera, goi-estratosferan, –% (5-7) hamarkadako; eta behe-estratosferan –% (2-3) hamarkadako) aldatu egin dira eta, 1996-2008 tartean, +% (2-3) hamarkadako izatera pasatu dira bi zona horietan (WMO, 2011).

## *8.2. OZONOAREN FORMAZIOAREN ETA SUNTSIPENAREN MEKANISMO EZ-KATALITIKOA*

Jadanik Chapman-ek 1930ean aztertu zuen kuantitatiboki $O_x$ espezien kimika, goi-atmosferan, eta ondoko erreakzio hauek iradoki zituen, gaur egun, haren ohorean, Chapman-en zikloa deitzen direnak:

$$O_2 + h\nu \ (\lambda \rightarrow 240 \text{ nm}) \rightarrow 2\,O \qquad (8.1)$$

$$O + O_2 \xrightarrow{M} O_3 \qquad (8.2)$$

$$O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2 \qquad (8.3)$$

$$O + O_3 \rightarrow 2\,O_2 \qquad (8.4)$$

Erreakzio horiek jadanik beste une batzuetan ikusi dira, eta lehendabiziko biek $O_3$-aren formazioa 2 etapatan irudikatzen dute: lehena, O atomoen formazioa UVa absorbatuz —gogoratu testuinguru honetan $O_2$-aren absortzio-espektroa eta haren fotolisiaren produktu desberdinak, 4.6. irudia eta 4.1. taula—, eta bigarrena, (8.2), O atomoen erreakzioa $O_2$ molekulekin ozonoa formatzeko; prozesu honek M hirugarren molekula baten premia du ($N_2$-a edo $O_2$-a, eskuarki). Hau da, praktikan, ozonoaren formazio-erreakzio bakarra atmosferan (bai troposferan (3.14), bai estratosferan). $O_2$ molekularen hausturak erradiazio oso energetikoa eskatzen du, eta 100 km eta 150 km artean gertatzen da. Bera da lurrazalera erradiazio hain energetikoak iristea eragozten duen prozesuetariko bat.

Altuera horietan, $O_2$-aren kontzentrazioa, bai erreaktibo gisan, bai (8.2) prozesuak eskatzen duen hirugarren gorputz gisan, oso baxua da (gauza bera aplikatzen zaio $N_2$-ari), eta ozonoaren formazio-abiadura minimoa da. Sortu diren O atomoak altuera baxuagoetara difunditzen dira, 50 km inguruetara, non $O_2$-aren eta M-ren kontzentrazioak nahiko ugariak baitira eta ozonoaren formazio-erreakzioa abiadura moderatuetan gerta baitaiteke. Eguzkiko erradiazioaren erasoa maximoa da ekuatorean eta, beraz, bertan da maximoa ozonoaren ekoizpena. Konkretuki, ekuatorean eta 22 km inguruko altueran dira optimoak eguzkiko erradiazioa eta $O_2$-aren kontzentrazioa.

Behin $O_3$-a ekuatorean sortu eta gero, poloetarantz eta beherantz desplazatzen da (jaitsi egiten da). Estimatzen da ezen ozonoaren % 80 10 km eta 55 km arteko altueran dagoela, «ozono-geruza» deiturikoa osatuz. Enparau % 20a, gutxi gorabehera erdia 55 km-tik gorako altueretan dago, eta beste % 10a, 10 km-tik behera.

Urteetan zeharkako $O_3$-aren kontzentrazio estazionarioaren arrazoia (aldaketa geografikoak edo urtaroetakoak gaindituta) ondoko hau da: (8.1) eta (8.2) formazio-prozesuen aurrean, (8.4) suntsipen-prozesua eta fotolisia agertzen dira; azken hori (8.3) moduan aurkeztu da, baina erradiazioaren uhin-luzeraren arabera (ikus 3.11. irudia eta 3.4. taula) forma daitezke bai oxigeno eszitatua $O(^1D)$ bai oxigenoa bere funtsezko egoeran: bi posibilitate horiek O baten bidez irudikatu dira. Zehatzago izateko, (8.1)-(8.4) ekuazioei ondoko hauek gehitu egin beharko zaizkie:

$$O_3 + h\nu \ (\lambda < 310 \text{ nm}) \rightarrow O(^1D) + O_2 \qquad (8.5)$$

$$O(^1D) + M \rightarrow O + M \qquad (8.6)$$

eta hirugarren bat ere, oxigeno atomoen birkonbinaziokoa:

$$O + O + M \rightarrow O_2 + M$$

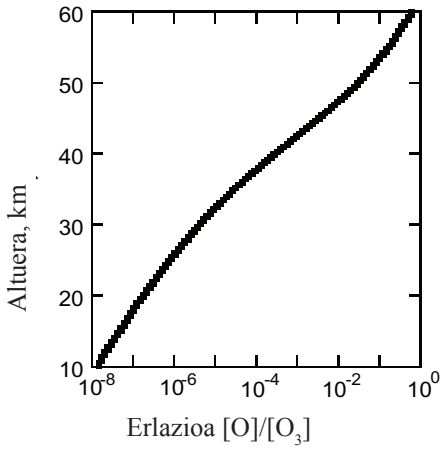
baina azken hori, oxigeno atomoen urritasunagatik, garrantzi gutxikoa da estratosferan (baina garrantzitsua mesosferan eta termosferan).

$O_3$-ak egiten duen UV erradiazioaren absortzio horrek —$O_2$-ak absorbatzen duena baino uhin-luzera handiagokoa— bigarren iragazki bat osatzen du, eta hura da, hain zuzen, ozono-geruzari paper garrantzitsua ematen diona hurbileko UV erradiazioaren kontrako ezkutu babesle gisan, eta horrela azaltzen da, halaber, estratosferan gertatzen den tenperaturaren gehikuntza, 1.5. irudian argitu zena.

Behin oxigeno atomoa formatuta, (8.2) eta (8.3) prozesuak bizkor xamar gertatzen dira. (8.4) erreakzioa motela da, eta horregatik, kuantitatiboki, oxigeno atomoa eratu eta gero, (8.2) eta (8.3) erreakzioek osatutako zikloa askotan gertatzen da (8.4) prozesua gertatu baino lehen. O-aren eta $O_3$-aren arteko (8.2) eta (8.3) interkonbertsio-prozesuek ahalbidetzen dute [O] + [$O_3$] batura [$O_x$] moduan definitzea, $O_x$ izanik oxigeno ez-pare moduan ezagutzen dena, eta globalki (8.1)-ean sortzen dena eta (8.4)-an desagertzen dena. (8.2) eta (8.3) prozesuek ez diote [$O_x$]-ri eragiten, soilik O-aren eta $O_3$-aren arteko banaketa determinatzen dute, eta banaketa hori honela etorriko da:

$$\frac{[\mathrm{O}]}{[\mathrm{O_3}]} = \frac{j_{8.3}}{k_{8.2}[\mathrm{O_2}][\mathrm{M}]} \qquad (8.7)$$

baldin eta suposatzen bada ezen O-aren kontzentrazio pseudoestazionarioa (8.2) eta (8.3) erreakzioek determinatzen dutela. 8.3. irudian ematen da oxigeno ez-parearen O-aren eta $O_3$-aren arteko banaketaren aldaketa diarioa, altuerarekiko (altuerak $j_{8.3}$ fotolisi-konstantea finkatzen du). Ikusten denez, oxigeno ez-pare guztiaren % 95 baino gehiago $O_3$-aren forman dago, gutxienez 50 km-ko altueraraino.




**8.3. irudia. Oxigeno ez-parearen erlazio diarioa estratosferan, (Brasseur *et al.,* 1999) lanetik egokitua.**

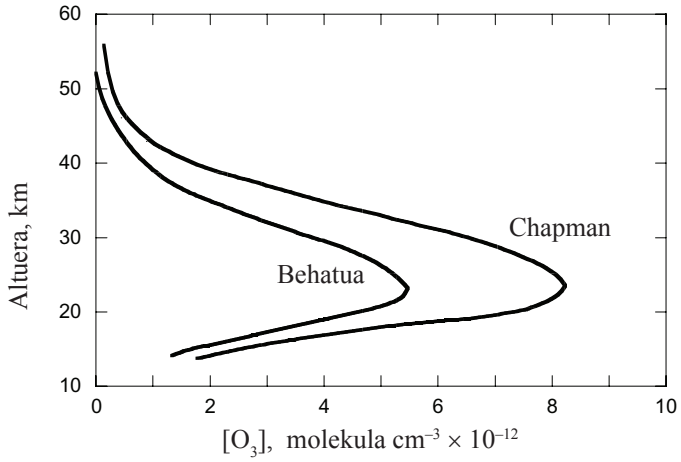
Oxigeno ez-pareari egoera estazionarioaren hurbilketa aplikatzen bazaio, kontuan hartuta (8.1)-ean formatzen dela, eta (8.4)-an desagertzen, eta 8.3. iruditik ondorioztatzen den moduan, $[O_3] >> [O]$ dela, zera lortzen da:

$$\frac{\mathrm{d}\{[\mathrm{O}]+[\mathrm{O_3}]\}}{\mathrm{d}t} \approx \frac{\mathrm{d}[\mathrm{O_3}]}{\mathrm{d}t} = 0 = j_{8.1}[\mathrm{O_2}] - k_{8.4}[\mathrm{O}][\mathrm{O_3}]$$

eta hortik ozonoaren kontzentrazioa lor daiteke, (8.7)-ko ekuaziotik [O]-a askatuz eta goiko adierazpidean ordezkatuz:

$$[\mathrm{O_3}] = \left( \frac{k_{8.2}[\mathrm{M}]j_{8.1}}{k_{8.4}j_{8.3}} \right)^{1/2} [\mathrm{O_2}]$$

8.4. irudian $[O_3]$-a ematen da, altuerarekiko, Chapman-en mekanismoaz baliatuta kalkulatua, eta pasatu den mendeko 60ko hamarkadako erreferentziako ohiko atmosfera batekin erkatzen da. Ikusten denez, Chapman-en zikloak aurresaten duen ozono-kontzentrazioa behatutakoaren bikoitza da, eta horrek iradokitzen du, (8.4) prozesuaz gain, ozonoaren suntsiketaren beste prozesu batzuek egon behar dutela. Egunero sortzen eta suntsitzen diren ozono kantitateak 350.000 t ingurukoak direla kalkulatzen da.




**8.4. irudia. [$O_3$]-aren aldaketa estratosferaren altuerarekin, Chapman-en zikloarekin kalkulatua, eta behatuarekin erkatua, (Kinnison *et al.,* 1988) lanetik egokitua.**

## *8.3. OZONOAREN SUNTSIPENAREN PROZESU KATALITIKOAK*

*i) Orokortasunak*

(8.3) eta (8.4) prozesuez gain, jadanik 60etan aurkitu ziren ozonoa suntsitzen duten beste prozesu estratosferiko batzuk. Estratosferan egon badaude hainbat espezie atomiko eta molekular, oro har X moduan adierazten direnak, eta $O_3$-arekin oxigenoaren erauzketa-prozesuetan era eraginkorrean erreakzionatzen dutenak:

$$X + O_3 \rightarrow XO + O_2 \qquad (8.8)$$

Oxigeno atomikoaren kontzentrazio hautemangarria duten estratosferako eskualdeetan, XO molekulek (erradikalek) O-arekin erreakzionatzen dute:

$$XO + O \rightarrow X + O_2 \qquad (8.9)$$

eta horrela X birsortu egiten da. Hau da, X-a, kate-erreakzio baten katalizatzaile edo sustatzaile gisan aritzen da, zeren X berri baten formazioak, (8.8) eta (8.9) erreakzioek osatzen duten zikloaren hastapena baitakar. Bi erreakzio horien batura netoa ondoko hau da:

$$O_3 + O \rightarrow 2\,O_2$$

$O_3$-aren suntsipen katalitikoa moteltzen duen faktore bat zera da, (8.9) prozesuaren O atomikoaren eskaera. [$O_3$] maximoa den eskualdean (15 km eta 25 km artekoa) zera agertzen da:

*i*) [O] baxua, zeren UV erradiazioaren atal nagusiena jadanik iragazi baita.

*ii*) Geratzen diren O apurrek parte hartzen dute lehian dauden bi erreakziotan: (8.2)-an, $O_3$-aren formazio-erreakzioan, eta (8.9)-an, X-ren birsortzearen erreakzioan. Kontuan hartuta ezen altuera hauetan [$O_2$]-a oraindik altua dela, (8.9) erreakzioa proportzio eskasean gertatzen da.

Beraz, (8.8) eta (8.9) prozesuen bidezko $O_3$-aren suntsipena estratosferaren zona ertainean eta altuan gertatzen da, non ozonoaren kontzentrazioak ez baitira altuak. Halaber, altuera horietan gertatzen den edonolako [$O_3$]-aren gutxipenak behe-mailetara UV erradiazio gehiago pasatzen utziko du, eta, ondorioz, maila baxu horietan, $O_3$ gehiago sortuko da. Hau da, autozuzenketa-efektu bat agertzen da $O_3$-aren kantitate totalean.

Jadanik esan denez, hainbat X espezie daude, normalki $XO_x$ familiatan deskribatuak. Familia nagusi horiek $HO_x$, $NO_x$ eta $ClO_x$ dira. Bates-ek eta Nicolet-ek berrogeita hamarreko hamarkadan deskribatu zuten $HO_x$ erradikalen paper aktiboa; 1970ean Crutzen-ek ohartarazi zuen nitrogenoaren oxidoek duten paper katalitikoaz ozonoaren suntsiketan, eta Johnston-ek (1971) horretan sakondu egin zuen hegazkin supersonikoek emititzen duten $NO_x$-ek izan zezaketen inpaktuarekin; eta Molina-k eta Rowland-ek (1974) adierazi zuten klorofluorokarbonoek (CFC) askatutako kloro atomoak arriskua izan daitezkeela estratosferako ozonoarentzat. Ikertzaile horien guztien lanen garrantzia ezagutua izan zen 1995eko Kimikako Nobel Saria Crutzen, Rowland eta Molinari eman zitzaienean (Marston, 1999).

*ii)Zikloak*

8.1. koadroan ematen dira $HO_x$-aren, $NO_x$-aren eta $ClO_x$-aren familien ziklo probableenak. Eta bertan adierazten den moduan, haien artean ere interakzionatzen dute, ziklo akoplatuak agertuz, eta batzuetan nuluak, esaterako:

$$\begin{array}{l} Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2 \\ ClO + NO \rightarrow Cl + NO_2 \\ \underline{NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O} \\ O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2 \end{array} \qquad (8.10) \qquad \begin{array}{l} ClO + NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M \\ ClONO_2 + h\nu \rightarrow Cl + NO_3 \\ Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2 \\ \underline{NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O} \\ O_3 + 2\,h\nu \rightarrow O_2 + O \end{array}$$

non oxigeno ez-parea duten espezieak trukatu egiten diren, edo ozonoaren suntsitzaile diren osagai aktiboak konposatu erlatiboki geldo bilakatzen diren, biltegi-espezie moduan ezagutuak. Ziklo mota hauek garrantzitsuak dira zeren eta ozonoaren suntsiketa mugatu egiten baitute, eta geroago iruzkinduko dira. Beraz, zein ziklotan zehar gertatuko den ozonoaren suntsiketa ondoko bi egitate hauen menpean egongo da: prozesu desberdinen konstante zinetikoak eta espezie prekutsoreen eta ozonoaren kontzentrazioak; horiek, oro har, altueraren funtzio dira, eta horregatik ziklo baten

edo besteren nagusitasuna harekiko aldakorra da. Adibide moduan, 8.1. koadroko lehen $HO_x$ zikloa 40 km-tik gorako altueretan garrantzitsua den artean, bigarrena 30 km-tik beherako altueretan da garrantzitsua. Bataren eta bestearen arteko desberdintasuna bigarren erreakzioak markatzen du, lehen kasuan O-arekin gertatzen baita, eta bigarrenean, $O_3$-arekin. OH-aren, O-aren eta $HO_2$-aren kontzentrazioak altuerarekin areagotu egiten dira, baina ez $O_3$-arekin, eta horrek azaltzen du lehen zikloaren nagusitasuna altuera handietan, eta bigarrenaren nagusitasuna 30 km-ko altuera baino baxuagoetan, non ozonoaren kontzentrazioak maximoak diren. Antzeko hausnarketak egin daitezke 8.1. koadroan eman diren $NO_x$-en zikloentzat. Lehen zikloan O atomoek parte hartzen dute, baina ez bigarren zikloan, non erreakzioak $O_3$-arekin gertatzen baitira. Lehena, altuera handietan izango da nagusi, eta bigarrena estratosferan gertatuko da gehienbat. Edozein kasutan, ziklo desberdinen abiadurak ebaluatzeko, promotoreen kontzentrazioak jakin behar dira, eta halaber haien jatorria eta iturriak, eta horiek ikusiko dira hurrengo azpiatalean.

**8.1. koadroa. Estratosferako ozonoaren suntsiketa-zikloak.**

$O_2 + h\nu \rightarrow 2O$ (8.1)
$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (8.2)
$O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2$ (8.3)
$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(1D)$ (8.5)
$O(^1D) + M \rightarrow O + M$ (8.6)
$O + O + M \rightarrow O_2 + M$
$O + O_3 \rightarrow 2O_2$ (8.4)

$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$ (8.11)
$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$ (8.12)
$O + O_3 \rightarrow 2O_2$

$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$ (8.11)
$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$ (8.13)
$2O_3 \rightarrow 3O_2$

$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ (8.14)
$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$ (8.15)
$O_3 + O \rightarrow 2O_2$

$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ (8.14)
$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$ (8.16)
$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$ (8.17)
$2O_3 \rightarrow 3O_2$

$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O2$ (8.14)
$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$ (8.18)
$O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2$

$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ (8.19)
$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$ (8.20)
$O + O_3 \rightarrow 2\ O_2$

$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ (8.19)
$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ (8.19)
$ClO + ClO + M \rightarrow Cl_2O_2 + M$ (8.21)
$Cl_2O_2 + h\nu \rightarrow Cl + ClO_2$ (8.22)
$ClO_2 + M \rightarrow Cl + O_2 + M$ (8.23)
$2O_3 \rightarrow 3O_2$

$HO_x/ClOx_x$
$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ (8.19)
$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$ (8.11)
$ClO + HO_2 \rightarrow HOCl + O_2$ (8.24)
$HOCl + h\nu \rightarrow OH + Cl$ (8.25)
$2\ O_3 \rightarrow 3O_2$

$NO_x/ClO_x$
$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ (8.19)
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ (8.14)
$ClO + NO2 + M \rightarrow ClONO_2 + M$ (8.26)
$ClONO2 + h\nu \rightarrow Cl + NO_3$ (8.27)
$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$ (8.17)
$2\ O_3 \rightarrow 3O_2$

$ClO_x/BrO_x$
$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ (8.19)
$Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2$ (8.28)
$ClO + BrO \rightarrow Br + ClO_2$ (8.29)
$ClO_2 + M \rightarrow Cl + O_2 + M$ (8.23)
$2\ O_3 \rightarrow 3O_2$

*iii) Promotoreak*

$HO_x$-en familiarekin hasiz, haren ekoizpenaren iturri primarioa, behe-estratosferan, batez ere $O(^1D)$-ak ur-lurrunarekin duen erreakzioa da, azken hori estratosferan oso kontzentrazio baxuetan egon arren (estratosfera inguru erabat deshidratatua da; hezetasuna, metanoaren oxidaziotik, ez-zuzenki datorrela onartzen da):

$$O_3 + h\nu\ (\nu < 310\ \text{nm}) \rightarrow O(^1D) + O_2 \qquad (8.5)$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\ OH \qquad (8.30)$$

$$O_3 + H_2O \rightarrow 2\ OH$$

eta $HO_x$-a lortzen da antzeko sekuentzia baten bidez, $O(^1D) + H_2$ erreakzioarekin. $HO_x$-aren beste iturri nagusi batzuk $CH_4$-aren oxidaziotik datoz, $O(^1D)$-ak zein OH-ak zein Cl-ak hasitakoak, baina azken bi sekuentzia horien etekinak txikiak dira. Edonola ere, $HO_x$-en formazio-abiadura $O(^1D)$-aren formazio-abiaduraren funtzioa da, eta horrek, bere aldetik, ozonoaren fotolisiaren konstantearen eta haren kontzentrazioaren araberakoa. 8.6. irudian ematen da $HO_x$-aren formazio-abiaduraren aldaketa hurbildua, $j_{8.5}[O_3]$ biderkaduraren funtzioz. $HO_x$-en desagertze-prozesuen gainean, mekanismo primarioa $NO_2$-arekin duten erreakzioa eta osteko $HNO_3$-arekin dutena:

$$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$$

$$OH + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3$$

$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O$$

$$2\ OH \rightarrow H_2O + O$$

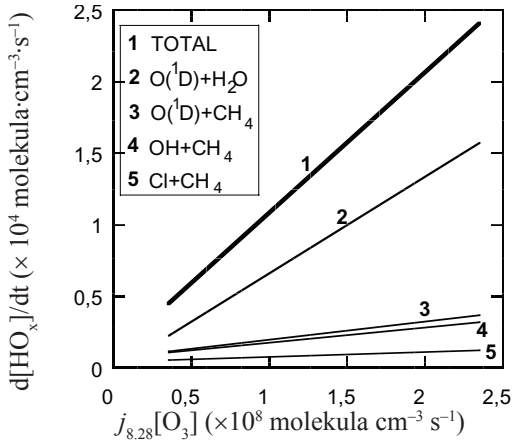
Baldintza berezietan, aurrerago zehaztuko direnak, zenbait prozesu heterogeneo konpetitibo gertatzen dira, non $HNO_3$-ak parte hartzen baitu, eta horietan $HO_x$-aren formazio edo ekoizpen netoa ematea gerta daiteke.

$NO_x$-en gainean, haien atal nagusia troposferatik dator, bai zuzenean bai ez-zuzenean, baita mesosferatik eta termosferatik ere. Iturri nagusia $N_2O$-aren oxidazioa da, berotegi-efektua duen gasa berau, eta haren iturriak eta kontzentrazioak jadanik 7.2. taulan eta 7.14. irudian aipatu ziren. Gas honek duen geldotasun kimikoaren kausaz, gainazalean emititzen den $N_2O$ ia-ia guztia estratosferara iristen da (bizitza-denbora atmosferikoa 114 urtekoa da, ikus 7.4. taula), non gehiena fotolizatzen baita

$$N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O(^1D)$$

eta soilik % 6 da, gutxi gorabehera, $NO_x$-en iturria, ondoko erreakzio honen bidez:

$$O(^1D) + N_2O \rightarrow 2\ NO$$




**8.5. irudia. $HO_x$-en formazio-abiadurak, Hanisco *et al.*, 2001 laneko puntu-datuetatik lerro-forma hurbilduetara egokituak.**

Bi prozesu horien abiadurak areagotu egiten dira altuerarekin, baina altuerarekin $N_2O$-aren kontzentrazioa progresiboki gutxituz doa, 7.14. irudian ikusten den moduan. $NO_x$-aren beste iturri batzuk hauek dira: mesosferako $N_2$-aren fotolisia eta harekin elektroi erlatibistek duten interakzioa, erradiazio kosmikoak $N_2$-arekin duen interakzioa, eta tximistak; praktikan nulua da troposferatiko garraioa. 8.1. taulan ematen dira iturri desberdinek egiten dituzten ekarpenak.

**8.1. taula. Estratosferako $NO_x$-aren iturri globalen estimazioak[a].**

| Iturria | Abiadura | | |
|---|---|---|---|
| | Minimoa | (Tg N/urte) | Maximoa |
| $N_2O$-aren oxidazioa | | 0,7 (0,4-11) | |
| Estratosferako tximistak | | ≈0 | |
| Izpi kosmikoak | 0,06 | | 0,09 |
| Elektroi erlatibistak | 0,000 06 | | 0,000 6 |
| Sarrerak, troposferatik | | ≈0 | |
| Sarrerak, mesosferatik | | 0,005(0-0,01) | |
| TOTAL | | 0,76 (0,42-1,2) | |

[a] (Cantrell, 1998)

$ClO_x$-aren familiaren iturrien gainean, eta beste halogenoenenak, esan daiteke konposatu organiko halogenatu desberdinetatik datozela, parte batean aurreko kapituluan aztertu zirenak. Konposatu horiek ozonoaren suntsiketan hartu duten garrantziaren kausaz, atal berezi bat dedikatuko zaie, baina hortan sartu baino lehen, komeni da ozonoaren suntsiketan parte hartzen duten substantzia aktiboen biltegi-espezien gaineko ohar batzuk ematea.

*iv) Zikloen efektibitatea. Biltegi-espezien formazioa*

Estratosferaren kontaminazio-ezaren baldintzen pean, behe-estratosferan dagoen ziklo nagusia, 8.1. koadroko $NO_x$-aren familiako bigarren zikloa da. Estratosfera ertainean, promotore nagusia NO-a da (8.1. koadroko $NO_x$-aren zikloen lehena) eta soilik goi-altueretan da nagusi OH-en papera. (8.8)-(8.9) zikloetatik edozein, non X = OH, NO, Cl, Br... amaigabe jarraituko luke, ez balitz egongo X-rekin edo XO-rekin konpetitiboa litzatekeen beste erreakzioren bat. Katearen hastapenarekin edo hedapenarekin konpetitiboak diren erreakzioen existentziak egingo du erreakzio horiek bukaera-erreakzio moduan aritzea, kate zinetikoaren luzera, ν, mugatuz. Parametro hori ohikoa da kate-erreakzioetan, eta definitzen du hedatze-gertaeren batez besteko kopurua bukatze-erreakzioa gertatzen den arte. Zehatzago:

$$\nu = \frac{\text{hedatze - abiadura}}{\text{bukatze - abiadura}} \propto \frac{[O_3]}{[BU]}$$

eta hori bukatze erreakzioa era orokorrean honela adierazten denean:

$$X + BU \rightarrow \text{Produktuak} \qquad (8.31)$$

non BU, katearen bukatzailea edo terminatorea baita. (8.31)-n suposatu egin da bukatzailea dela X-rekin erreakzionatzen duena, baina XO-aren gainean ere eragin dezake, eta horrela zikloa eten egiten da. Gaur eguneko estratosferako Cl-aren kontzentrazio atmosferikoetan, esaterako, 8.1. koadroko $ClO_x$ familiako lehen zikloan, ν-ren balioa $10^5$-eraino irits daiteke, eta horrek esan nahi du Cl atomo batek (edo ClO molekula batek), desagertu baino lehen eta batez beste, 100.000 ozono molekula suntsi ditzakeela.

$HO_x$, $NO_x$ eta $ClO_x$-aren zikloen kate zinetikoaren luzera mugatzen duten erreakzioen adibide moduan ondoko hauek jar daitezke:

$$OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M \qquad (8.32)$$

$$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3 \qquad (8.33)$$

non bukaera-erreakzioen produktuak $HNO_3$-a eta HCl-a diren. Konposatu horiek estratosferan erlatiboki egonkorrak dira; horien frakzio garrantzitsu batek troposfera migratzen du, eta handik jalkitze-prozesuen bidez, bai hezeak bai sikuak, eliminatzen dira. $NO_x$-aren beste bukaera-prozesu bat zera da, $NO_3$-aren formazioa, biltegi trantsitorio gisan aritzen dena, zeren, egunez, bi kanal hauen bidez fotolizatzen baita:

$$NO_3 + h\nu \begin{cases} \nearrow NO_2 + O \\ \searrow NO + O_2 \end{cases} \qquad (8.34)$$

eta NO eta $NO_2$ espezie aktiboak birsortzen dira. Halaber, $NO_3$-ak $NO_2$-arekin erreakziona dezake:

$$NO_3 + NO_2 + M \leftrightarrow N_2O_5 + M \qquad (8.35)$$

Erreakzio horretan $N_2O_5$-a formatzen da, eta hori ere $NO_x$-aren biltegi tenporal gisan aritzen da, zeren osagaietan deskonposa baitaiteke, termikoki zein fotokimikoki, eta bizitza-denborak izan daitezke ordu gutxitakoen (40 km-ko altueran) eta egun askotakoen (30 km-ra) artekoak. Gainera, $N_2O_5$ honek erreakzio heterogeneoak ere paira ditzake, testuinguru honetatik kanpo daudenak.

(8.33)-an eman da $ClO_x$-aren familiako bukatze-prozesu bat, Cl-ak metanoarekin duen erreakzioaren bidez, baina ClO-a $NO_2$-arekin ere gerta daiteke:

$$ClO + NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M \qquad (8.26)$$

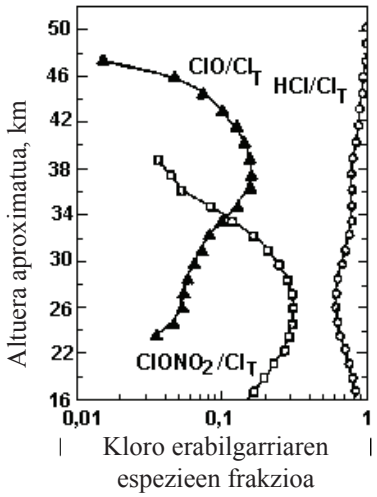
Kasu honetan, HCl eta $ClONO_2$ espezieak, Cl eta ClO espezie aktiboen biltegi moduan, soilik tenporalki aritzen dira, zeren eta azken horiek ondoko erreakzioen bidez birsor baitaitezke:

$$HCl + OH \rightarrow Cl + H_2O$$

$$ClONO_2 + h\nu \begin{cases} \rightarrow Cl + NO_3 \\ \rightarrow ClO + NO_2 \end{cases} \qquad (8.27)$$

Biltegien eraketek, bai iraunkorrak bai iragankorrak, estratosferatik agente aktiboen kantitate handiak kentzen dituzte, ozonoaren suntsiketaren zinetika motelduz. Kloro nitratoaren formazioaren kasuak garrantzi bikoitza du, zeren bi familia katalitikoren estratosferako kontzentrazioak kontrolatzen baititu, $NO_x$-arena eta $ClO_x$-arena (8.1. koadroan eman ziren ziklo akoplatuen bigarren adibidea eta koadroko ziklo akoplatuen lehen adibidea $HO_x/ClO_x$ akoplamendua ematen da, non kloroaren beste biltegi iragankor baten formazioa agertzen baita: HOCl-a). Bi adibideok erakusten dute ziklo desberdinen arteko interakzioen konplexutasuna, eta kloroaren biltegi-espezien (HCl, $ClONO_2$ eta HOCl) eta espezie aktiboen (Cl eta ClO) arteko erlazioak. Kloroaren banaketa espezie aktiboen eta ez-aktiboen artean tenperatura, altuera, latitude eta aire-atalaren historiaren menpe dago. 8.6. irudian ematen da espezie aktibo baten (ClO) eta bi espezie ez-aktiboren (HCl eta $ClONO_2$) banaketaren aldaketa, estratosferaren altuerarekin; emaitzak transbordadore espazial batean egindako neurketetatik datoz (Zander *et al.,* 1996). Ikusten denez, 45 km-ko altueren inguruan, ia kloro ez-organiko totala ($Cl_T$ = HCl + $ClONO_2$ + Cl + ClO + HOCl) HCl biltegi-formaren pean dago, eta soilik 35-40 km-ko altueren inguruan agertzen da ClO forma aktiboaren frakzio hautemangarria (% 10ekoaren

ordenakoa). Irudiak erakusten duen moduan, biltegi-espezien artean, $ClONO_2$-aren ugaritasuna baxuagoa ohi da HCl-arena baino, eta hori erlazionatuta dago $ClNO_2$-a, HCl-a baino erreaktiboagoa izatearekin: lehenaren bizitza-denbora ordutakoa den artean, bigarrenarena astetakoa da (Stimpfle *et al.,* 1999). Zertan esanik ez dago ezen 8.6. irudian agetzen den batez besteko kontzentrazioen profila zeharo aldatzen dela zuloen formazioak jazotzen direnean. Bromoaren kasuan, BrO, $BrONO_2$ eta HOBr espezien bizitza-denborak ordu bat baino laburragoak dira eguzkiko argipean, 20 km-ko altueran eta latitude ertainetan; eta HBr-arena egun bat ingurukoa da. Banaketaren gainean, soilik bromo totalaren % 1 agertzen da HBr formaren pean; aldiz, % 50, BrO espezie aktiboaren forman agertzen da (Wamsley *et al.,* 1998).



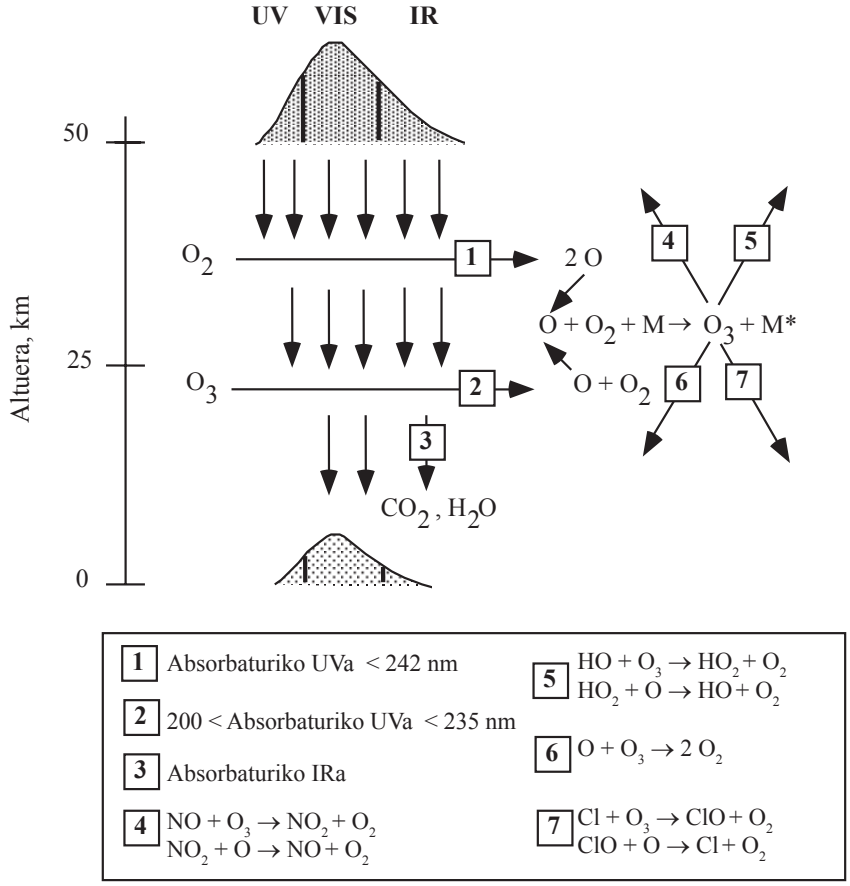

**8.6. irudia. Kloroaren espezie desberdinen banaketaren aldaketa altuerarekin, (Zander eta al., 1996) lanetik egokitua.**

## *8.4. KLOROA (Cl) ETA BROMOA (Br) ESTRATOSFERAN*

Halogenoen atomoak, X, eta bereziki Cl eta Br atomoak, katalizatzaile eraginkorrak dira ozonoaren suntsipenean. Cl-a eta Br-a beti egon dira presente estratosferan, lurraren gainazaletik abiatutako klorometanoaren eta bromometanoaren difusio motelaren kausaz —kloruro eta bromuro ioien eta usteltzen ari den materia begetalaren arteko interakzioz sortuta—; baina, hala ere, ez da izan pasatu den mendearen erdialdera arte haien estratosferako kontzentrazioak hazten joan zirela, merkatuan konposatu organiko halogenatu sintetiko multzo bat agertzearekin batera, CFC moduan ezagutzen zirenak; konposatu horien erabilera asko zabaldu zen hainbat aplikaziotan (propultsatzaileak, hozgarriak, disolbatzaileak...), batez ere haien propietate fisiko egokien kausaz eta geldotasun kimikoen kausaz. Jadanik ikusi da CFCen nomenklatura eta haien ordezko posibleena eta halonena, eta halaber haien

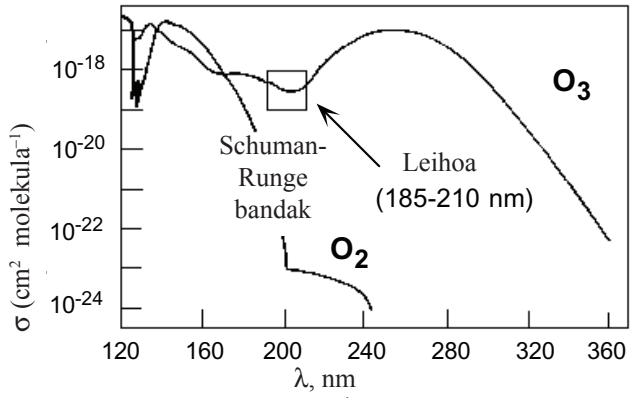
iturriak, kargak eta kontzentrazio atmosferikoak. Jadanik adierazi zenez, konposatu horien C–F eta C–Cl loturen bibrazio-banda batzuen frekuentziak, lurretiko IR erradiazioaren uhin-luzeraren barnean sartzen dira, eta horregatik, berotegi-gas moduan aritzen dira, eta berotze potentzial global altukoak dira, daukaten bizitza-denbora luzeagatik, jadanik 7.4. taulan ikusi zen moduan. Konposatu horiek troposferan duten inertzia kimikoaren kausaz —batzuen kasuan partziala, beste batzuenean, ia-ia totala—, troposferan metatuz joan dira, eta atzenean estratosferara iritsi dira.

Jadanik esan den moduan, eguzkiko erradiaziotik oxigenoak, atmosferaren goi-geruzetan, iragazi egiten ditu erradiazio energetikoenak, gero ozonoak estratosferan, eta azkenez hainbat gasek troposferan IR erradiazioa absorbatzen dute. Prozesuok, era eskematiko batean, 8.7. irudian ematen dira, estratosferako ozonoaren sortze- eta suntsitze-prozesuekin batera.



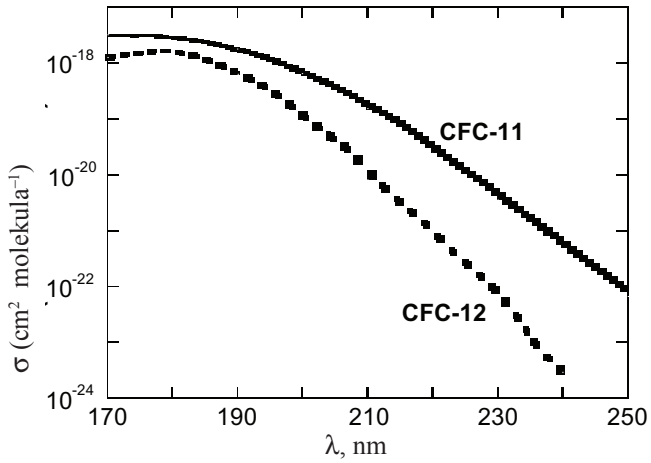

**8.7. irudia. Eguzkiko erradiazioaren iragazpena lurraren atmosferan eta ozonoaren suntsipen-mekanismo naturalak.**

$O_2$-ak eta $O_3$-ak eguzkiko erradiazioaren UV partearen atal nagusia eliminatu egiten duten arren, oraindik badago eskualde bat, 185 nm eta 210 nm artean (bi molekula horien absortzio-espektroetatik ondorioztatzen den moduan: 8.8. irudia), non absortzioa minimoa den, hau da, leiho moduko bat agertzen da UV erradiazioarentzat.




**8.8. irudia. $O_2$-aren eta $O_3$-aren UV erradiazioaren absortzioa.**

Hain zuzen, eskualde hau da efizienteena CFCentzat erradiazioaren absortzioa gauzatzeko, gehien kontsumitu diren bi CFCen absortzio-espektroek 8.9. irudian erakusten duten moduan: CFC-11 ($CFCl_3$) eta CFC-12 ($CF_2Cl_2$).




**8.9. irudia. CFC-11 eta CFC-12 direlakoen absortzio-espektroak.**

C–Cl loturaren disoziazio-energia, $CF_2Cl_2$-an 318 kJ $mol^{-1}$ da, eta C–F loturarena, 460 kJ $mol^{-1}$ da; horregatik, fotoi baten absortzioaren ondoren, C–Cl lotura apurtzen da beti, ahulena baita:

$$CF_2Cl_2 + h\nu\ (\leq 240\ nm) \rightarrow CF_2Cl + Cl$$

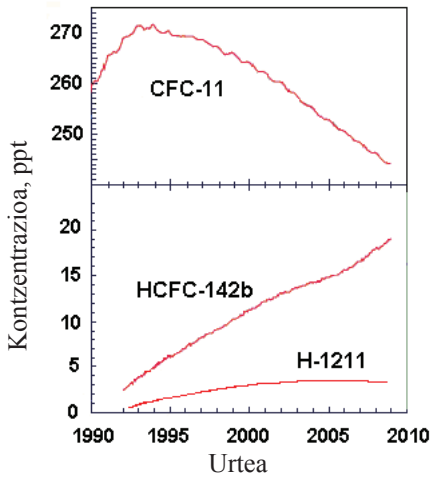
eta Cl atomo bat formatzen da; fotodisoziazio-konstantea, 40 km-ko altueran, $10^{-7}$ $s^{-1}$ da; CFC-11 delakoarentzat $10^{-6}$ $s^{-1}$ da (Wallinton eta Nielsen, 1999). Bigarren fotolisi batean, $CF_2Cl$-ak beste Cl atomo bat askatuko du. Horrela formatutako Cl atomoek ozonoaren suntsiketa hasten dute $ClO_x$ zikloetan edo/eta $ClO_x/HO_x$, $ClO_x/NO_x$ eta $ClO_x/BrO_x$ ziklo akoplatuetan, 8.1. koadroan erakutsi zirenak. Freon-11 delakoak 12ak baino bortitzago absorbatzen du, eta altuera apalagoetan fotolitikoki deskonposatzen da, ozonoa behe-estratosferan suntsitu ahal duelarik, hain zuzen, $[O_3]$-a handien den eskualdean. Antzeko gogoetak egin daitezke halonekin, haien Br atomoen askapen fotolitikoarekin, edo/eta I-a duten konposatu halogenatuekin; horiek C–Br eta C–I loturak hausteko energia gutxiago behar dute: C–halogeno loturaren energia gutxituz doa F, Cl, Br, I seriean zehar, loturaren luzeraren arabera, eta azken hori halogenoaren atomoaren tamainarekiko proportzionala izango da; horregatik, C–I lotura izango da disoziazioan energia gutxien behar duena. Halogeno atomoen parte-hartzeak ozonoaren suntsipen-ziklo katalitikoetan eta haien jatorria diren konposatu organohalogenatuen fotolisi jarraituak zera eragiten dute, halogenoak troposferan ia-ia beti konposatu ez-organikoen forman agertzea; kloroaren kasuan: Cl, ClO, HOCl eta $ClNO_2$, eta antzeko konposatuak beste halogenoen kasuan. Horietako batzuk ozonoaren suntsiketan aktiboak dira, beste batzuk halogenoen biltegi gisan aritzen dira, forma ez-aktiboen pean. Halogeno bakoitza espezie desberdinetan nolakoa den banaketa (8.6. irudian Cl-aren kasurako ikusi dena), halakoa izango da halogeno horrek duen ahalmena ozono-suntsitzaile gisan aritzeko. Horrela, esaterako, fluorra duten molekula ez-organikoen adizioak, estratosferara, inpaktu minimoa izango du ozonoaren gainean, zeren F-a oso bizkor bihurtzen da HF, biltegi oso egonkorra dena, eta horregatik, estratosferan dagoen fluor ia-ia guztia HF ez-aktiboaren formaren pean agertuko da, eta oso-oso urriak izango dira F eta FO espezie aktiboen kantitateak. Ozonoaren suntsitzaile gisan, eta atomo-atomo eginez erkaketa, Cl-a $10^3$-$10^4$ aldiz eraginkorragoa da F-a baino (Lary, 1997). Aldiz, iodoa ozonoaren suntsitzaile ahaltsua da, zeren biltegi-espezieek, hala nola HI-ak, lotura oso ahula dute, eta iodoaren banaketa, era nagusian, I eta IO espezie aktiboen artean geratzen da (Solomon *et al.,* 1994); zorionez, iodoaren estratosferako kontzentrazioa oso baxua da, eta hori dela-eta, ozonoaren suntsipenean iodoak duen ekarpena ia-ia arbuiagarria da: iodo ez-organiko totalaren kontzentrazioa, tropikoetako behe-estratosferan, 0,09-0,16 ppt da (Butz *et al.,* 2009). Br-aren kasuan, HBr-aren formazio-erreakzioa, (8.33)-ren analogoa dena, askoz ere motelagoa da, eta, gainera, HBr-a fotokimikoki deskonposatzen da, elementu osagaiak efizientzia handiz askatuz. Horrek zera dakar: estratosferako Cl-aren parte handi bat konposatu «ez-aktiboak» formatuz dagoen artean —hala nola HCl eta $ClONO_2$—, Br ez-aktiboaren partea minimoa da (% 1, gorago aipatu zen moduan),

edo, beste berba batzuetan esanda, atomo-atomo erkatuz, bromoa efizienteagoa da kloroa baino ozonoaren suntsiketa-prozesuan; hori, kuantitatiboki, α koefizientearen bidez adierazten da:

$$\alpha \equiv \frac{\text{ziklo kopurua Br atomo bakoitzeko}}{\text{ziklo kopurura Cl atomo bakoitzeko}}$$

Oro har, α-ren balioa latitudearekin, altuerarekin eta datarekin aldatzen da; haren balio estimatuak, 2010ean, behe-estratosferan, 60 izanik; eta goi-estratosferan, 5. Zorionez, Br-aren edukia askoz txikiagoa da Cl-arena baino, bromoaren kontzentrazioak balio maximoa 1998an lortu zuen eta 23 eta 25 ppt artean egon zen (WMO, 2011)

Atal honen hasieran adierazi den moduan, estratosferan beti egon dira kloroa eta bromoa, jatorri naturaleko klorometanoaren eta bromometanoaren kausaz. Hala ere, azken hamarkadetan kloro kopurua biderkatu egin da bai haren ekoizpenean askatu denagatik, bai konposizioan kloroa duten konposatu gaseosoengatik, bereziki jadanik aipatu diren klorofluorokarbonoak (CFC) eta hainbat disolbatzaile organokloratu, hala nola karbono tetrakloruroa edo trikloroetanoa. CFCen ekoizpena maximora iritsi zen 1974an, ekoizpen globala 350.000 t/urte izanik CFC-11ren kasurako, eta 400.000 t/urte CFC-12aren kasurako. CFC-11ren troposferako kontzentrazioa (estratosferan egongo denaren isla), jadanik gutxituz doa; ez da horrela gertatzen haren ordezko batzuen kasuan, hau da, hidrofluorokarbonoen eta halonen kasuan, 8.10. irudian ikus daitekeen moduan:

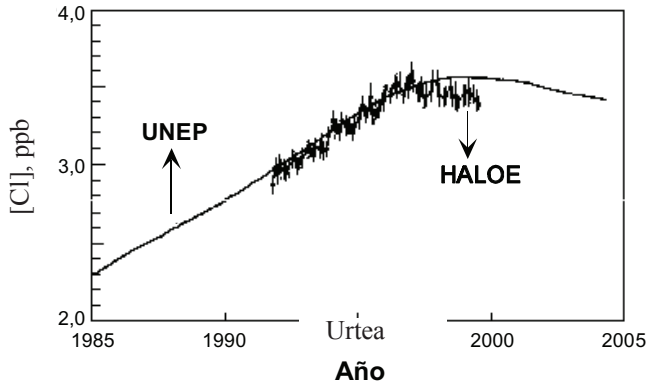



**8.10. irudia. Halokarbonoen hileko batez besteko kontzentrazio globalak, gainazalean (WMO, 2011) lanetik egokitua.**

Zorionez, badirudi estratosferako Cl-aren kontzentrazio totala ere gutxituz doala, 8.11. irudian ematen den moduan, non UNEPek (United Nations Environment

Programme) Montreal-eko Protokoloaren araberako eszenatoki hoberen kasurako aurreikusitako kontzentrazioak erkatzen diren HALOE (Halogen Occultation Experiment) esperimentuan determinatu direnekin, UARS satelitearekin neurtu direnak (Discovery transbordadore espazialak garraiatu zuen Upper Atmosphere Research Satellite —UARS— satelite hori 1991n, eta funtzionamenduan egon da 2005era arte). UNEPek ebaluatutako Cl-kontzentrazioa ondoko honen emaitza da:

$[Cl]_{UNEP} = 3\ [CFCl_3] + [CH_3Cl] + 3\ [C_2F_3Cl_3] + 4\ [CCl_4] + [CHClF_2] + 3\ [CH_3CCl_3]$ + [Beste osagai klorodun txiki batzuk]



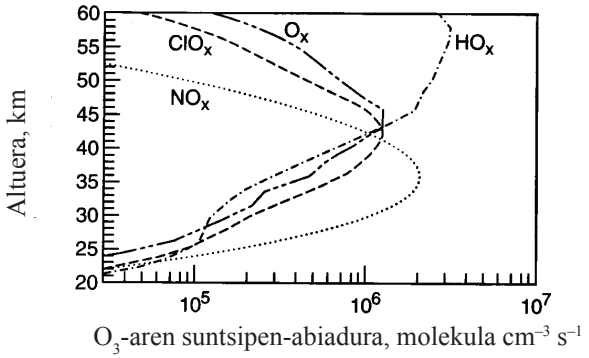

**8.11. irudia. Kloroaren kontzentrazioen arteko erkaketa: UNEPen emisiorako eszenatoki hoberena, eta HALOE esperimentuan neurtutako batez besteko kontzentrazioa, 55 km-ra (Anderson *et al.,* 2000) lanetik egokitua.**

Ikusten denez, estratosferako kloroaren punta-kontzentrazioa 3,5 ppb ingurukoa da, 1970eko kontzentrazioaren bikoitza baino gehiago, eta baldintza naturaletakoa baino (0,6 ppb ingurukoa dena) sei aldiz handiagoa gutxi gorabehera.

Br-aren gainean, esan behar da Br-aren kopurua ere handiagotu egin dela bromometanoaren erabilera komertzialagatik, haren propietate esterilizatzaileengatik era masiboan baliatu baitira lur-eremuen eta uzten fumigaziorako eta, halaber, termiten eliminaziorako; eta suteetan halonen erabileragatik, bereziki H-1301 eta H-1211 direlakoak, batez ere ura erabili ezin izan denean (hala nola instalazio elektrikoen hurbiltasunean gertatzen direnak). Estratosferako bromoaren kontzentrazioaren jatorria, % 50 inguruan, bromometanotik dator, eta kloroarena baino 200 bat aldiz txikiagoa da. Gaurko kontzentrazio estratosferikoa 22 ppt ingurukoa da, eta Cl-arena 3,5 ppb-koa (WMO, 2011). Sateliteekin 2013ko apirilean determinatutako Br-aren karga atmosferikotik, BrO gisan, zera ondoriozta daiteke, BrO-aren presentzia ubikuoa dela troposfera guztian, zutabe troposferikoaren batez besteko karga $1\text{-}3 \times 10^{13}$ molekula $cm^{-2}$ (Theys *et al.,* 2011), globoetako eta aurretik egindako aurreikuspenekin ados.

Ziklo desberdinetako espezie aktiboen eta biltegi-espezieen kontzentrazioen gainean metatutako informazioak, era akoplatuan jardun arren, ahalbidetu du familia

bakoitzari esleitzea bakoitzaren ekarpena ozonoaren suntsipenean. 8.12. irudian batezbesteko diarioak ematen dira, altueraren funtzio direnak, noski. Ozonoaren suntsipena eragiten duten prozesu estratosferiko homogeneoen gaineko atal hauekin amaitzeko, adierazi behar da aipatutako ekarpen guztiak kontuan hartzen direnean deduzitutako ozonoaren kontzentrazio estazionarioa era nabarmenean bat datorrela esperimentalki determinatuta dagoenarekin, 8.4. irudian aipatutako desadostasuna desagertuz.

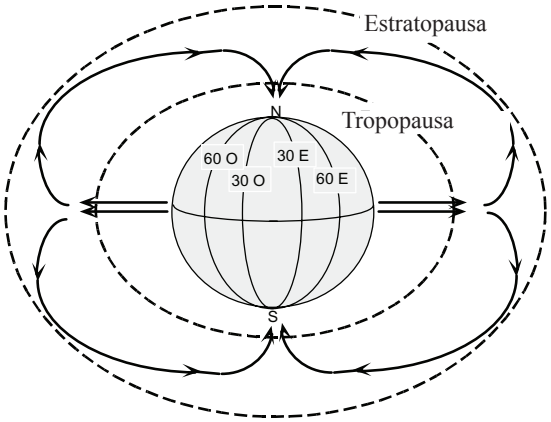



**8.12. irudia. Familia desberdinen ekarpena estratosferako ozonoaren suntsipenean, (Osterman *et al.,* 1997), egokitua.**

## *8.5. TROPOSFERAKO ETA ESTRATOSFERAKO KIMIKEN ARTEKO INTERAKZIOA*

Kapitulu honetan adierazi denez, ozonoaren suntsipenaren zikloen promotoreen familiek ($HO_x$, $NO_x$ eta $ClO_x/BrO_x$) markatzen dute estratosferako kimika, eta haiei gehitu egin behar zaizkie $CH_4$-a eta $H_2O$-a. Lehen bi familiak osatzen dituzten konposatuen jatorria, hein handi batean, estratosfera da, baina ez da horrela beste erreaktibo guztiekin, eta haien jatorri nagusia edo bakarra troposfera da. Azken kategoria horretan CFCak sartzen dira, $ClO_x$ familiaren prekurtsoreak direnak. Behin baino gehiagotan esan denez, CFCak oso egonkorrak dira, eta ez dute erreakzionatzen ez lurreko ez ozeanoetako gainazalekin, ez troposferako oxidatzaile bortitzekin, eta hori dela-eta, haien suntsipena soilik estratosferan gertatzen da, eta hori UV erradiazioaren bidezko fotolisiz gertatzen da, aztertzen eta aurkezten diren ondorioekin (gauza bera gertatzen da, hein batean, metanoarekin, atmosferan egonaldi luzeena duen hidrokarburoa; ikus 6.10. irudia). Lurraren azaletik estratosferarainoko CFCen garraioaren deskripzioa (eta airearen beste edozein osagairena, noski) ematen duten Dinamikaren eta Meteorologiaren Printzipioak ondo ezagutzen dira, nahiz eta, Solomon-ek adierazten duen moduan, bitxia izan zera azpimarratzea: printzipio horiek ezarri aurretik, Dobson-ek jadanik deduzituta zuen, behaketa kimikoetan oinarrituta, zirkulazio-sistema bat egon behar zela, oraindik indarrean dagoena (Solomon, 1999). Estratosferako eskala handiko zirkulazioaren ezaugarria

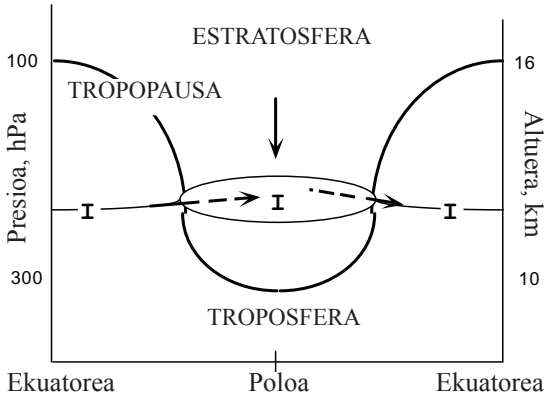
hau da: tropikoetan goranzko mugimendu bat, eta latitude ertainetan eta altuean, beheranzko mugimendu bat; Dobson-en arabera, latitude altuetako ozono-zutabeen kontzentrazio handiagoak, beheranzko mugimendu baten ondorioa izan beharko dira, poloetaranzko mugimendu bat, hain zuzen, eta oraintsu egindako neurketek konfirmatu egin dute. Hori da, hain zuzen, «Brewer-Dobson zirkulazioa», motel xamarra dena: denbora-eskala, 5 urtekoa. Zirkulazio horretan, tropopausa igarotzen duen materiala, maizenik jet-korronteen forman, goranzko mugimendua segitzen du goi-estratosferaraino, handik, beheranzko mugimendu batekin, polo estratosferikoetaraino transladatzen da, non troposferarako jalkitze-prozesuak segitzen baitu, 8.13. irudian eskematikoki ematen den moduan. Joan eta etorriko bidaia




**8.13. irudia. Brewer-Dobson zirkulazioaren eskema.**

hau CFCen kasuan moztuta geratzen da, zeren haien goranzko mugimendu estratosferikoan UV erradiazioarekin interakzionatzen baitute (osoki edo partzialki), eta, beheranzko bidean, ez dira gehiago CFC moduan existitzen, baizik eta existituko dira ozonoaren suntsipena eragingo duten kate-erreakzioen prekurtsore moduan. 5 urte inguruan, airea birziklatuta egongo da estratosfera ertainean eta altuan zehar eta, CFCen bizitza-denboraren arabera, troposferara itzuliko da edo CFC moduan edo haren kloroa HCl-tan transformatua. Kontuan izanda estratosferaren masa, gutxi gorabehera, troposferaren masaren % 10 baino ez dela, 5 urteko ziklo bakoitzean soilik elkartrukatu ahal izango da CFCen karga troposferikoaren % 10. UV fotolisiaren efizientzia, ziklo batean, % 100 bada, 10 ziklo beharko dira CFCen troposfearko karga osoa elkartrukatzeko, eta horrek suposatzen du bizitza-denbora 50 urtekoa dela (hori da CFC-11 delakoarentzako datua). UVaren erasoaren efizientzia txikiagoa bada, CFCen bizitza luzeagoa izango da, eta hori da hain zuzen haietako batzuekin gertatzen dena. Horregatik, konposatu halogenatuen emisioak bat-batean geratuko balira ere, oso-oso mantso jaitsiko lirateke haien kontzentrazio atmosferikoak; hein batean hori da, hain zuzen, 8.11. irudian ikus daitekeena.

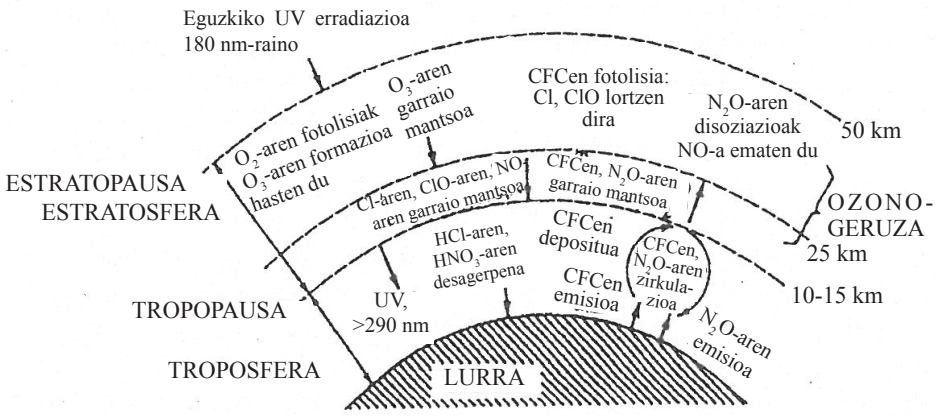
Estratosfera-troposfera elkartrukearen ikerketak ia-ia esklusiboki zentratu dira Brewer-Dobson zirkulazioaren bidez gertatzen den ekuatore-polo garraio bertikalea. Hala ere, latitude ertainetan, estratosferatik troposferara gurutzatzen diren gainazal isentropikoetan zehar, materiaren garraio adiabatikoa gertatzen da, eskematikoki 8.14. irudian ematen den moduan, non erakusten baita altuera-latitude gurutze-sekzio bat; lerro jarraitu lodiak tropopausa irudikatzen baitu, lerro meheek, I gainazal isentropikoa, eta geziek, materiaren garraioa.




**8.14. irudia. Masaren garraio adiabatikoaren eskema, latitude ertainetan, (Dethof *et al.,* 2000), egokitua.**

Goi-troposfera eta behe-estratosfera subtropikalen arteko garraio hau garrantzitsua da. Besteen artean, $NO_2$-aren, $H_2O$-aren eta CFCen garraioei eragiten die. Elkartrukea bi norazkoen artekoa da, magnitude-fluxuak antzekoak dira, eta tropopausa bertikalean zehar gertatzen den fluxu bertikalaren ordena berekoak (Dethof *et al.,* 2000). Zehazki, egile horiek adierazten dute materiaren fluxu netoa estratosfera $\rightarrow$ troposfera noranzkoan dela, eta fluxu neto horren ordena $10^{16}$ kg urte$^{-1}$-koa izan dela 1997 eta 1998 urteetan. Horrek suposatzen du estratosferako airearen eta troposferako airearen arteko nahastea efizientea eta bizkorra izan dela. Troposferako ozonoaren iturri horrez gain, troposferan, eta latitude ertainetan, sarri agertzen dira ozonoan aberatsak diren geruzak —ozono-zunden bidez hauteman direnak—, baina ur-lurrunean txiroak direnak, eta oso egonkorrak direnak. Haien jatorria, tropopausaren tolesturek eragindako troposferako airearen intrusioei egozten zaie (WHO, 1985), eta tropopausa gurutzatzen duen estratosferako ozonoaren fluxua $3 \times 10^{-9}$ kg cm$^{-2}$ s$^{-1}$-tan estimatzen da, soilik Ipar hemisferiorako; horrek suposatzen du estratosferako ozonoaren intrusio globala $\approx 600 \pm 250$ Tg/urte dela (WMO, 1999), hau da, troposferan fotokimikoki sortzen den ozonoaren frakzio hautemangarria.

Estratosfera $\leftrightarrow$ troposfera garraio-mekanismoez aparte, bi konpartimentu horietako kimikak sendoro korrelazionatuta daude, 8.15. irudiak azaltzen duen moduan ozonoaren kontzentrazioa determinatzen duten prozesuen gainean.




**8.15. irudia. Estratosferako [$O_3$]-a determinatzen duten prozesuen eskema.**

## *8.6. ESTRATOSFERAKO HODEIAK*

Kapitulu honetan zehar eman diren gas-faseko erreakzioek ozonoaren mailen gutxitze gradual bat aurresaten zuten, antzekoa lurraren gainazalean kokaturiko puntu guztietan. Horregatik, komunitate zientifikoarentzat ustekabe handia izan zen 1957 eta 1984 artean ozonoa % 30 gutxitzea Halley Badiaren eskualdean, Antartikan; galera horiek 1985ean dokumentatu ziren, eta nagusiki Antartikako udaberrira eta Hego poloaren latitudeetara mugatzen ziren (Farman *et al.,* 1985). Ozonoaren desagertze hori sateliteen bidezko neurketek konfirmatu zutenean, eta kontinente austral osora hedatzen zela ikusi zenean, fenomenoari «Antartikako ozono-zuloa» izena eman zitzaion. Zehaztu egin behar da ezen «zulo» hori ez dela egiatan zulo bat, zeren eta eskualde australaren gainean ozono-geruza batek existitzen jarraitzen baitu, eta haren kontzentrazioa udaberriko hilabeteetan oso murriztua dago (gutxi gorabehera, eta jazoera akutuenetan, ohiko kontzentrazioen herena, 8.1. irudiak erakusten duen moduan).

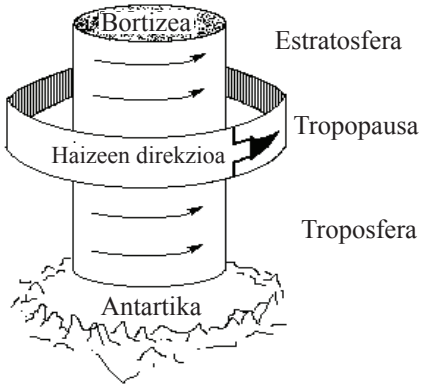
Ozono-zuloa eratzen da neguko klimak estratosfera baxuan —non [$O_3$]-ak handienak baitira— dituen baldintza berezien ondorioz, zeren baldintza klimatiko horiek, HCl eta $ClONO_2$ forma pean dagoen kloro ez-aktibo guztia, forma aktiboetara, Cl-ra eta ClO-ra, eraldatzen baitute. Horren ondorioz, Cl aktiboaren kontzentrazio tenporal horiek dira, hain zuzen, [$O_3$]-aren murrizte ikusgarrien, eta aldi berean, tenporalen, erantzuleak.

Kloro inaktibotik kloro aktiborainoko transformazioa prozesu heterogeneoen bidez gertatzen da, gainazal atmosferikoen presentzian, hala nola hodei estratosferiko polarretakoak (HEP), azido nitrikoaren disoluzio akuoso batetik datozen kristaletako

gainazaletan, azido nitriko hori hidroxilo erradikalen eta $NO_2$-aren arteko konbinazioz formatzen baita, (8.32)-ren arabera:

$$OH^{\bullet} + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$$

Gasak tanta likidoetan kondentsatzea ez da ohikoa estratosferan, zeren, esaterako, uraren kasuan, haren kontzentrazioa oso-oso txikia baita. Hala ere, eta kontuan hartuta ezen estratosfera baxuko neguko tenperaturak –80 °C-raino irits daitezkeela, kondentsazio apur bat gerta daiteke. Pentsatu egin behar da, halaber, ezen neguan gaua jarraitua dela, eta estratosfera berotzeko ohiko mekanismoa, $O + O_2$ erreakzio exotermikoa, ez dela gertatzen, argiaren gabeziagatik O atomorik ez dagoelako. Halaber, neguko tenperatura baxu hauen kausaz, presioaren gutxipen bat gertatzen da (gogoratu gasen ekuazioa), eta, horrek, Lurraren errotazioarekin elkartuta, bortize bat sortzen du, hau da, aire-masa giratorio bat 300 km/ordu-rainoko abiadurak (haizeak) izan ditzakeenak. Bortizearen mugimenduak kanpotiko materia transferitzea eragozten du, barruko aireak hiletan zehar isolaturik eta hotz irauten duelarik. Hego poloko bortizea udaberria ongi sartuta dagoen arte mantentzen da, eta Ipar polokoa, aldiz, intentsitate gutxiagokoa izanik, udaberria etorri baino lehen desagertu egiten da. 8.16. irudian, estratosferako egoera klimatikoa poloetako neguetan eskematizatu egin nahi da.




**8.16. irudia. Antartikako estratosferaren egoera klimatologikoa, neguan.**

Bortizearen barrualdean kondentsazioz sortutako kristalek hodei estratosferiko polarrak (HEPak) eratzen dituzte. Berez, estratosferan, erlatiboki, partikula gutxi daude. Partikula nagusiak, azido sulfurikozko tantak dira, eta tenperatura baxuetan, HEPak $H_2O/H_2SO_4$ aerosolen agente nukleatzaile gisan aritzen dira. HEPak bi kategoria nagusitan sailkatzen dira, haien propietate fisiko-kimikoen arabera, eta 8.2. taulan laburbiltzen dira.

**8.2. taula. HEPen mota desberdinen propietate fisiko-kimikoak[a].**

| Ezaugarriak | HEP mota | | |
|---|---|---|---|
| | Ia | Ib | II |
| Formazio *T*, hurbildua, K | 195 | 195 | 188 |
| Konposizioa | $H_2O/HNO_3$ | $H_2O/HNO_3/H_2SO_4$ | $H_2O$ |
| Fasea | Kristalinoa | Likidoa | Kristalinoa |
| Partikularen diametroa, μm | 1 | 1 | 10–100 |
| Deskripzioa | ANT edo AND | Disoluzio ternario azpihoztua | Izotz urtsua |

[a] (Zondlo *et al.,* 2000)

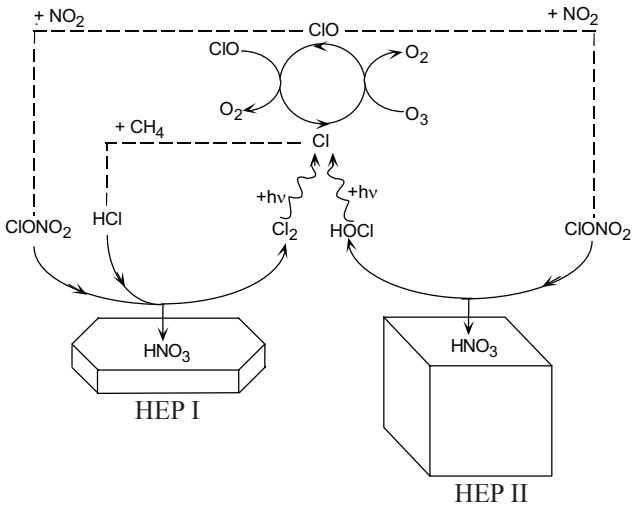
Estratosferako baldintzetan, 195 K-etik behera, I motako HEPak formatzen dira. Haien konposizioa, batez ere $H_2O$ eta $HNO_3$ da, bai fase kristalinoan (Ia mota) eta bai fase likidoan (Ib mota). Tenperatura are muturragoetan, gutxi gorabehera 188 K-etik behera —$H_2O$-aren solidotze-puntua baldintza estratosferikoetan—, II motako HEPak formatzen dira; horiek ur-partikulak dira, izotz-formaren pean. Era horretako hodeiak negu antartikoaren erdian eratzen dira, eta beraien gainazalen gainean gertatzen da, nagusiki, kloroaren aktibazioa. Negu antartikoan tenperatura jaisten denean, formatzen diren lehen kristalak azido nitriko trihidratatuaren ($HNO_3 \cdot 3H_2O$, ANT) kristalak dira, edo/eta azido nitriko dihidratatuaren (AND) partikulak. Tenperatura –80 °C-tik beherakoa denean, bigarren kristal mota bat eratzen da, $H_2O/HNO_3$ erlazio handiagoa duena.

## *8.7. ZULOEN SORRERAREN MEKANISMO OROKORRA*

Bere garaian aipatu zen moduan (ikus 8.6. irudia), kloro-espezie ugarienak biltegi-espezieak dira: HCl eta $ClONO_2$. HEPak formatzen direnean, HCl(g)-aren molekulak gainazal izoztuaren gainean adsorbatzen dira, solidoaren parte izatera pasatuz, eta kloro nitratoaren molekulek, $ClONO_2$(g), gainazalean dauden HCl molekulekin kolisionatzen dutenean, $Cl_2$(g) formatzen da:

$$HCl(ads) + ClONO_2(g) \xrightarrow[HEP]{\text{gainazala}} Cl_2(g) + HNO_3(s) \qquad (8.36)$$

8.17. irudian argitzen den moduan.




**8.17. irudia. Kloro aktiboaren formazio-eskemak, estratosfera antartikoan. Parte batean, (Zondlo *et al.,* 1998) lanetik egokitua.**

Laborategian egindako ikerketek demostratu dute ezen bai izotz-partikulak, bai ANT partikulak eta bai disoluzio ternario likidoak eraginkorrak direla kloroaren aktibazio heterogeneoan, eta prozesuaren efizientzia tenperatura, hezetasun-gradu eta presioaren menpe dago: aldaketa horiek gainazal desberdinen termodinamikarekin erlazionatuta daude (Solomon, 1999). Beste alde batetik, tamaina handiko eta ur-eduki handiagoa duten kristaletan, kloro nitratoak hidrolisia pairatzen du, azido hipoklorosoa formatuz:

$$H_2O(s) + ClONO_2 \xrightarrow[\text{kristal handia}]{\text{gainazala}} HOCl(g) + HNO_3(s) \qquad (8.37)$$

Prozesu hori, 8.17. irudian ere eman da. Ekoitzitako HOCl-a ere, $Cl_2$ bilakatzen da, ondoko prozesu heterogeneoaren bidez:

$$HOCl + HCl(ads) \xrightarrow{NEP} Cl_2(g) + H_2O \qquad (8.38)$$

8.3. taulan ematen dira, adibide gisa, erreakzio-probabilitateak, $\gamma$, gorago eman diren prozesu heterogeneoentzat.

**8.3. taula. Kloroaren aktibazio-prozesuen erreakzio-probabilitatearen balioak (γ), estratosferako ohiko baldintzetan [a]**

| Erreakzioa | Gainazala | Tenperatura | γ |
|---|---|---|---|
| (8.36) | Izotza, $H_2O$(s)<br>ANT, $HNO_3 \cdot 3H_2O \cdot HCl$ (s)<br>Sulfurikoa, $H_2SO_4 \cdot nH_2O \cdot HCl$ (l) [b] | 180-200<br>185-210 | 0,3<br>0,2<br>0,01-0,5 |
| (8.37) | Izotza, $H_2O$(s)<br>ANT, $HNO_3 \cdot 3H_2O$ (s)<br>Sulfurikoa, $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ (l) [b] | 180-200<br>185-202 | 0,3<br>0,004<br>0,0001-0,1 |
| (8.38) | Izotza, $H_2O$(s)<br>ANT, $HNO_3 \cdot 3H_2O \cdot HCl$ (s)<br>Sulfurikoa, $H_2SO_4 \cdot nH_2O \cdot HCl$ (l) [b] | 195-200<br>195-200 | 0,2<br>0,1<br>≥ 0,1 |

[a] NASA, 13. Ebal.; [b] Balioak, azidoaren konposizioaren arabera. Jatorrizko erreferentziak: (Finlayson-Pitts eta Pitts, 2000). Konposizioaren eta tenperaturaren funtzio diren ekuazioak —konplexu samarrak—, hemen: NASA, 13.Ebal.

Neguaren bukaeran, kloroaren banaketak erabateko aldaketa bat pairatu du: biltegi-espezieak, HCl-a eta $ClONO_2$-a, eskuarki ugarienak, murriztu egin dira, eta orain nagusitasuna beste espezie hauei utzi diete: $Cl_2$ eta HOCl; espezie horiek, udaberriaren hasierako eguzki-argia agertzen denean, fotolisia pairatzen dute:

$$Cl_2 + h\nu\ (UV) \rightarrow 2\ Cl$$

$$HOCl + h\nu\ (UV) \rightarrow Cl + OH \qquad (8.25)$$

horrela Cl atomoak formatzen dira, eta berdin gertatzen da (8.27) ekuazioarekin, $ClONO_2$-aren fotolisiarekin. Cl atomoek ozonoaren suntsipen drastikoa eragiten dute, $ClO_x$-aren familiaren mekanismoen bidez, 8.1. koadroan eman zirenak (zehatzago, bigarren mekanismoaren bidez, zeren eta lehena burutu dadin, O atomoak behar ditu, eta horiek urriak dira estratosfera antartikoan). Gainera, estratosfera antartikoaren tenperaturak –80 °C-tik behera mantentzen direnez udaberria ongi sartu arte, kristalek hiletan irauten dute, eta Cl-a, $CH_4$-arekin duen erreakzioaren bidez HCl birbilakatuko den arren, azken hori kristalen gainean berradsorbatzen da, eta, $ClONO_2$-arekin kolisionatuz, $Cl_2$-a berriro birsortuko da. Kloroaren beste forma aktiboa, ClO-a, ez da desaktibatzen (8.26)-ren bidez, zeren eta $NO_2$-a kristaletan $HNO_3$-aren formaren pean baitago. Are gehiago, kristal handien parte bat troposferaraino erortzen da, grabitatearen eraginez, estratosferatik $NO_2$-a eliminatuz, eta kloroa ez-aktibatzeko gai litzatekeen konposatu bat desagertzen da.

Soilik bortizea eta estratosferako hodeiak desagertzen direnean aurkitzen da nagusiki kloroa bere forma inaktiboetan. Kristaletatiko $HNO_3$-aren askapenak $NO_2$-a sortzen du, argiaren presentzian:

$$HNO_3 + h\nu\,(UV) \rightarrow NO_2 + OH$$

Bestalde, $NO_2$-a duen kanpoko airea, bortizeko aire polarrarekin nahasten da, eta $NO_2$-a eskuragarria izango da, eta horrek ClO-arekin bizkor erreakzionatzen du, kloro nitrato ez-aktiboa emateko, ozonoaren suntsipen katalitikoaren zikoa geratuz, eta aste batzuk geroago $[O_3]$-a bere maila normalera itzultzen da, bortizea baretu ondoren eta hodei estatosferikoak desagertu ondoren.

(8.36)-(8.38) ekuazioak ez dira HEPen gainazalen gainean gertatzen diren prozesu heterogeneo bakarrak. Garrantzitsuak dira, halaber, ondoko hauek:

$$N_2O_5 + H_2O \xrightarrow{\text{HEP}} 2\,HNO_3 \qquad (8.39)$$

$$HNO_3(g) \xrightarrow{\text{HEP}} HNO_3(\text{adsorbatua}) \qquad (8.40)$$

Eta 6.8. taulan adierazi dira (8.39) prozesuaren $\gamma$-ren balioak, estratosferako baldintzetan. (8.39) eta (8.40) erreakzioetan ekoitzitako kondentsatuak, eta (8.36) eta (8.37) prozesuetakoak, gas-faseko $NO_2$-aren kontzentrazioa gutxitu egiten du, eta horrek ClO-aren desaktibazioa [(8.26) prozesua] eragotzi egiten du, eta inguruaren «desnitrifikazioak» ozonoaren suntsipenaren prozesua areagotu egiten du.

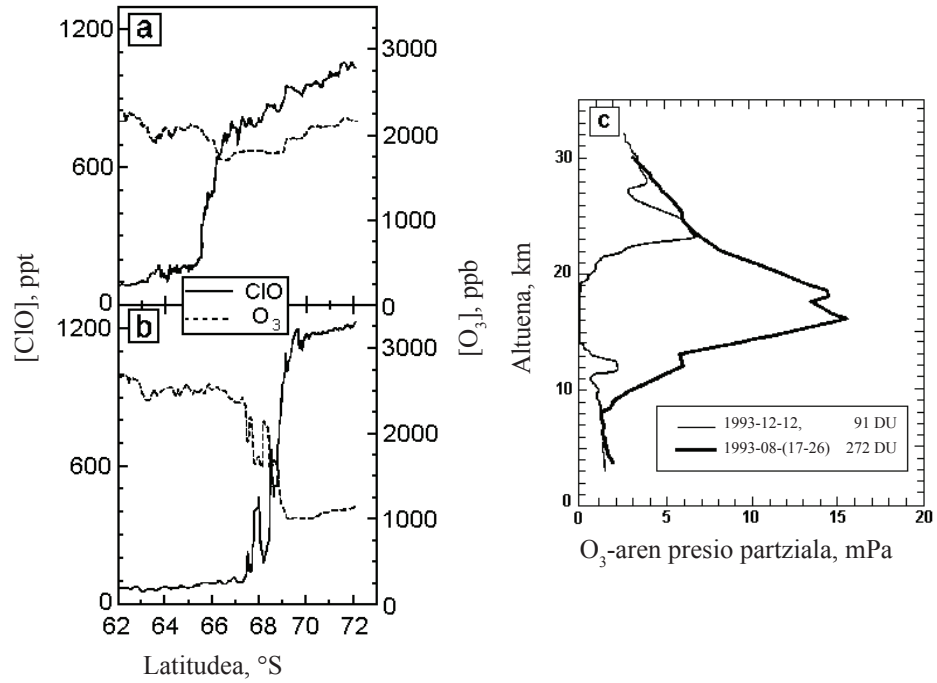
Behin kloro atomoak askatuta, ozonoaren suntsipen-mekanismoak jarraitu egiten du, batez ere 8.1. koadroan eman zen $ClO_x$ familiako bigarren mekanismoaren bidez, eta honela laburbil daiteke:

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2 \qquad (8.19)$$
$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2 \qquad (8.19)$$
$$ClO + ClO + M \rightarrow Cl_2O_2 + M \qquad (8.21)$$
$$Cl_2O_2 + h\nu \rightarrow Cl + ClO_2 \qquad (8.22)$$
$$ClO_2 + M \rightarrow Cl + O_2 + M \qquad (8.23)$$
$$\overline{2\,O_3 + h\nu \rightarrow 3\,O_2}$$

Mekanismoa (8.19) ohiko erreakzioarekin hasten da, lehen urratsa dena:

*i) Lehen urratsa*: $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ (8.19)

8.18. irudian $[O_3]$-a eta [ClO]-a ematen dira, latitudearekiko eta Hego poloaren hurbiltasunean, ozono-geruza garatzen hasi baino lehen (1987ko abuztuaren 23an), eta zuloa garatzen hasten denean (urte bereko irailaren 16an).




**8.18. irudia. $[O_3]$-aren eta [ClO]-aren arteko korrelazioa: a) 1987ko abuztuaren 23a; b) 1987ko irailaren 16a; c) zuloaren formazioa, 1993 (WMO, 1995).**

Behatzen denez, ozonoaren kontzentrazioaren beherapen ikusgarria agertzen da, ClO-aren kontzentrazioaren aldibereko gorakada handiarekin. Polotik urrun, $[O_3]$-a altua da eta [ClO]-a baxua, eta jokabide hori polorantz hurbiltzean alderantzikatu egiten da. $[O_3]$-aren bat-bateko aldaketa adierazten duen latitudeak markatzen du ozono-zuloaren hasiera. Estratosferaren atal baxuan, non hodei estratosferikoak eratzen baitira eta kloroa aktibatzen baita, [O]-a oso txikia da, zeren, lehendabizi, eskualde horretara iristen den UV erradiazioa urria baita, eta, bigarren, sortutako O apurrek kolisionatu egiten baitute erlatiboki ugaria den $O_2$-arekin, $O_3$-a emateko. Beste hitz batzuetan, Cl-ak eragindako $O_3$-aren suntsipenaren ohiko ziklo katalitikoaren bigarren erreakzioa, Cl-aren erregenerazioaren (8.20) erreakzioa, ez da gertatzen, ezin da gertatu.

*ii*) *Bigarren urratsa*: Bi ClO erradikal konbinatzen dira, dikloroperoxidoa formatuz:

$$ClO + ClO + M \rightarrow ClOOCl + M \qquad (8.21)$$

Kontuan hartuta [ClO]-aren balio moderatua, erreakzio horren abiadura hautemangarria da. Argiaren intentsitatea udaberrian handiagotu egiten denean, dikloroperoxidoak erradiazioa absorbatzen du, fotolisia pairatuz (hirugarren urratsa):

*iii*) *Hirugarren urratsa*:

$$ClOOCl + h\nu\,(UV) \rightarrow ClOO + Cl \qquad (8.22)$$

eta kloroperoxido erradikalak, bere aldetik ere, fotolisia pairatzen du:

*iv*) *Laugarren urratsa*:

$$ClOO + h\nu\,(UV) \rightarrow Cl + O_2$$

edo hirugarren gorputz batekin kolisionatuz:

$$ClOO + M \rightarrow Cl + O_2 + M \qquad (8.23)$$

Beste hitz batzuetan esanda, ClO erradikalak ez du O-aren presentziarik behar Cl-a birsortzeko:

$$2\,ClO\bullet \xrightarrow{h\nu(UV)} \ldots \xrightarrow{h\nu(UV)} 2\,Cl + O_2$$

Estratosfera baxuko klimaren baldintza berezietan, bortize bat eratzen denean, ozonoaren ziklo suntsitzaile berri bat agertzen da, Cl-ak katalizatuta, Antartikako ozonoaren galeraren hiru laurdenen –gutxi gorabehera– erantzulea dena.

Aipatu diren lau urratsetatik, motelena bigarrena da, zeren [ClO]-arekiko bigarren ordenako erreakzio bat baita, eta, [ClO]-a altua denean, jadanik aipatu denez, erreakzio horren abiadura nabaria da; ozonoaren desagertzea ondoko adierazpen hurbil honek ematen du:

$$-\frac{\mathrm{d}[O_3]}{\mathrm{d}t} = 2\,k_{8.21}[ClO]^2[M] \propto j_{8.2}$$

eta [ClO]-aren balioak, gutxi gorabehera, 1 ppb izanik (ikus 8.18. irudia), zera ondorioztatzen da, ozonoaren desagertze totala 60 egun inguruan gertatuko litzatekeela. Ohartu behar da ezen prozesu termolekular honek duen itxurazko aktibazio-energia negatiboa dela, eta $k_{8.21}$ konstanteak balio esanguratsuak lortzen dituela soilik bortize polarraren barnealdean lortzen diren tenperatura baxuetan.

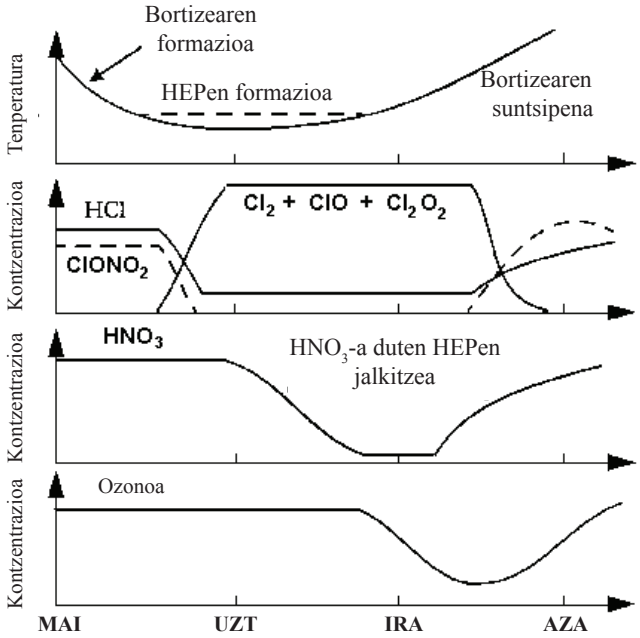
Zientzialarien komunitatearen barruan kontsentsua zegoen goiko prozesu horiek ozonoaren zuloaren formazioaren erantzuleak izatearen gainean, eta prozesu mugatzailea (8.22) zela, hots, dikloroperoxidoaren fotolisia (WMO, 2007). Baina ClOOCl-aren UV espektroaren neurketek (Pope *et al.,* 2007) iradoki zuten fotolisi-abiadura askoz txikiagoa zela ordura arte gomentatutakoa(k) eta onartutakoa(k) baino. Horrek suposatzen zuen ezen, Pope-ren balioekin, ezinezkoa zela azaltzea, alde batetik, ozonoaren suntsiketaren behatutako abiadurak, eta beste aldetik, [ClO]/[ClOOCl] erlazioaren neurtutako balioak. Pope-k iradoki zuenez, ozonoaren suntsipenaren beste mekanismo gehigarri batek egon beharko zuen, ordura arte ezezaguna, eta behatutako balioen eta goiko mekanismo horretatik ondorioztatzen

diren balioen arteko diferentzia azalduko zuena. Pope-ren datuek sortutako zalaparta itzela izan zen (Schiermeier, 2007), eta erreakzioa bizkorra izan zen, lehendabizi, 2008an udako tailer bat deituz: *The Role of Halogen Chemistry in Polar Stratospheric Ozone*, han egindako aportazioak hemen ikus daitezke: SPARC, 2009; eta bigarren, laborategi askotan neurketak egiten hasi ziren, Pope-ren balioak gezurtatzeko edo konfirmatzeko. Xehetasun espektroskopikoetan edo erabilitako tekniken zehaztasunetan sartu gabe, egindako ikerketek —besteren artean, Papanastasiou *et al.,* 2009; Chen *et al.,* 2009; Hobe *et al.,* 2009, eta Jin *et al.,* 2010— erakutsi zuten Pope-ren balioak ez-zuzenak zirela (sistemaren ezpurutasun baten kausaz), eta konfirmatu zituzten, ez bakarrik ordura arte onartuta zeuden balio zinetikoak, baizik eta haien balioetan zeuden ez-zehaztasunen marjinak gutxitu egin zituzten. NASA, 17, Ebal. delako erreferentzian ematen dira gomendatutako balio gaurkotuak, eta WMO, 2011 erreferentzian, aipatutako egileen xehetasun espektroskopikoak, eta haien lanen erreferentziak ematen dira.

Nahiz eta agerian esan ez den, Br-ak ere ozono-zuloaren formazioa eragiten du. Lehen urratsa, Cl-arenaren antzekoa da, BrO-a formatuz. BrO erradikalak kolisionatu egin dezake, bai ClO erradikalekin bai beraren berdinak direnekin, Br eta Cl atomoak sortuz, edo, bigarren kasuan, soilik Br atomoak sortuz. Prozesua, beraz, Cl atomoek segitu duten prozesuaren analogoa da, O-aren premiarik gabekoa; hau da, $ClO_x/BrO_x$ mekanismo akoplatua da, 8.1. koadroan eman zena. Ozonoaren suntsipenean parte hartzen dute, halaber, O atomoek eta $HO_x/ClO_x$ akoplatuak, biak (8.20) eta (8.24) erreakzioek irudikatuak, hurrenez hurren. Hala ere, hiru ziklo horien bidez ozonoaren suntsipenari egiten zaion ekarpena minoritarioa da: % 5, Cl + O bidean zehar; beste % 5, ClO + $HO_2$ bidean zehar; eta % 15, ClO + BrO bidean zehar.

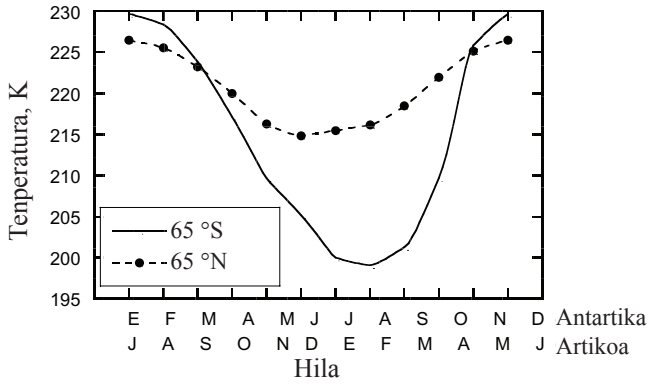
Oro har, ozonoaren suntsipen-abiadura estratosfera baxuan, eguneko % 2koa da, irailean zehar, eta, horregatik, urria heltzean, 15 km eta 20 km altueren arteko ia ozono guztia desagertu da, hain zuzen, ohiko kontzentrazioa altuena den eskualdekoa, 8.18. irudian, 1993ko ozonoaren zulo australaren bilakaeran ikusten den moduan. Nahiz eta espero izatekoa zen klorofluorokarbonoen emisioak gutxitzean ozono-zuloa ere murriztu egingo zela, 2006ko zuloak (NASA, 2013) ordura arteko zuloen azaleren errekorra gainditu zuen, 26,6 milioi kilometro karraturi eraginez, baina datu hori ez da justifikatzen klorokarbonoen bizitza-denbora luzeengatik. Horren gainean, beste bigarren alde bat kontuan hartu behar da: tenperatura, alegia, zeren eta tenperatura baxuek faboratu egiten dute ozonoaren suntsipena eta estratosfera gero eta hotzagoa da. Nahiz eta ondo ez diren ulertzen estratosferaren hozte horren arrazoiak, badirudi berotegi-gasen ugaritzearekin erlazionatuta dagoela: gas horiek, troposferan tenperaturaren igoera eragiten duten artean, kontrako efektua gauzatzen dute estratosferan, zeren eta goi-altuera haietan IR erradiazio gehiago emititzen baitute absorbatzen dutena baino. Efektu horrek ozono-zuloaren gainean eragina izan dezake denbora luzean zehar. Ozonoaren kontzentrazioaren gutxipenak ondorio moduan dakar estratosferan beroketa gutxiago egotea, UV erradiazio gutxiago

absorbatzen delako, hau da, berrelikadura-efektu positiboa izango litzateke: ozono gutxiagok tenperatura baxuagoetara darama, eta tenperatua baxuek ozono gutxiago suposatzen dute (Marston, 1999). Horregatik, Dameris-ek eta kolaboratzaileek iradoki dute ezen, nahiz eta 2015ean estratosferan halogenoen gutxipena igarri, ozono-zuloa ez dela gutxituko estratosferaren hoztearen kausaz (Damieris *et al.,* 1998). Atal hau bukatzeko, 8.19. irudian ematen da, eskematikoki, ozonoaren zulo australa agertzera daramatzaten gertaeren kronologia.



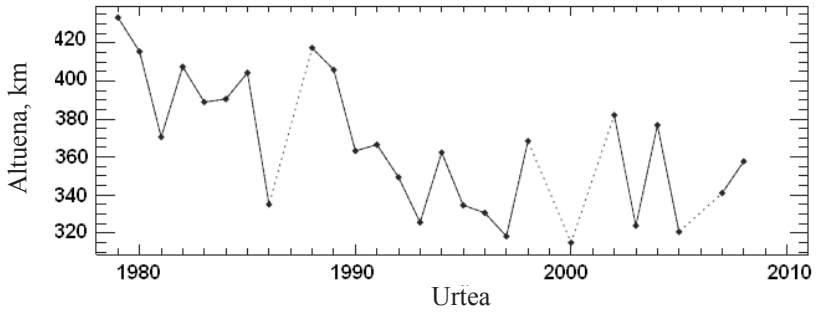

**8.19. irudia. Ozonoaren zulo antartikoaren formazioaren kronologia, (Jacob, 1999) lanetik egokitua.**

Antartikako ozonoaren desagerpena hobeto aztertu zen Artikokoarena baino; horren arrazoia baliteke zera izatea, Solomon-ek adierazten duenez, Antartikako ozonoaren suntsipenaren mekanismoa gero eta hobeto ulertua izan zenean, pentsatu zela fenomeno hori iparraldean indar gutxiagokoa izango zela, iparraldean tenperaturak askoz altuagoak zirelako eta horregatik HEP gutxiago izango zirelako, eta ondorioz, ozonoa suntsitzeko prozesu heterogeneo gutxiago. Horregatik, Artikoan ozonaren kontzentrazioaren neurketak, eta haren suntsiketaren prekurtsoreen kontzentrazioen neurketak ez ziren ugariak 1980 aurreko urteetan (Solomon, 1999). Eta hori gertatzen da, hain zuzen ere: iparraldean, neguko tenperaturak ez dira hegoaldeko tenperaturak bezain drastikoak, 8.20. irudiak erakusten duen moduan, non erkatzen baitira, bi hemisferioentzat, ohiko batez besteko tenperaturak, latitude eta altuera berdinetan.




**8.20. irudia. Batez besteko tenperaturak 65° N eta 65° S; eta 83 kPa-eko altuerara (≈17,5 km). (Fleming *et al.*, 1990), egokitua.**

Hala ere, urte guztiak ez dira ohikoak tenperaturarekiko eta 90eko urteetan negu batzuk anormalki hotzak egon ziren, eta horietan ozonoaren kontzentrazioetan gutxitze garrantzitsuak gertatu ziren, batez ere 1997an, 8.21. irudian eskematizatzen den moduan.




**8.21. irudia. Ozono-zutabearen martxoko batez besteko kontzentrazioa, 63 °N eta 90 °N artean, (WMO, 2011) lanetik egokitua.**

Ziurtasun esperimentalak daude negu artikoan ere benetan gertatzen direla kloroaren aktibazioa, HEPen existentzia, eta haiekin lotutako kimika heterogeneoa; eta ziurtasun horiek berretsi dituzte zulo antartikoarentzat postulatutako mekanismoak. Tenperaturaz gain, beste diferentzia batzuk ere badaude baldintza artikoen eta antartikoen artean, eta horietako batzuk honela laburbil daitezke:

i) Bortize artikoaren dinamika konplexuagoa da zeren eta, alde batetik, antartikoa baino gutxiago isolatuta baitago, eta horrek kanpoko airearen transferentziak ahalbidetzen ditu; eta, beste aldetik, antartikoa baino arinago suntsitzen da, zeren eta estratosferako tenperaturen igoera arinago gertatzen baita iparraldean hegoaldean baino, eta tenperatura baxuak eta eguzkiko argiaren gabezia denbora laburragoan

koexistitzen dira. Horrela 8.21. irudian behatzen da nola 1987, 1999, 2001 eta 2006 urteetako udaberrietan ez dagoen «zulo»aren baliorik, eta hori da, zeren eta bortizea, negu epelen kausaz, martxoa baino lehenago desagertu baitzen.

ii) Neguko estratosfera artikoaren deshidratazioa eta «desnitrifikazioa» mugatua eta esporadikoa da, Antartikan gertatzen ez dena, 8.19. irudian eskematikoki adierazi zen moduan.

Diferentziok azaltzen dute Artikoko ozonoaren suntsipen txikiago hori, zeren eta, adibidez, bortizea neguan apurtzea, eta bortizeko airea kanpoko airearekin —$NO_2$ duena— argi asko egon baino lehenago nahastea, eta aldi berean, HEPetako $HNO_3$-a grabitatearen kausaz ez galtzea eta $NO_2$ bilakatzea, eta hori eguzkiko argiak ClOOCl-aren Cl-a askatzeko mekanismoa hasi baino lehen gertatzea, horrek guztiorrek eragiten du ClO-a, ozono kantitate handi bat suntsitu baino lehen, $ClONO_2$ ez-aktibo bilakatzea. Ozonoaren suntsipenean $NO_x$-k duen paper moderatzailea kuantifikatu ahal izan da 1999-2000ko bortize artikoaren artean (otsailaren bukaeratik martxoaren erdialdera): horrela, behe-estratosferako aire desnitrifikatuko aldeetan, ozonoaren suntsipen-abiadura 63 ppb/egun-ekoa zen bitartean, desnitrifikazio urriko airea zuten zonetan soilik 43 ppb/egun-ekoa zen (Gao *et al.,* 2001). Laburtuz, urte batzuetan, ohiz kanpoko hotzak izan zirenak, ozono artikoan 60 eta 120 DU arteko negu-galerak gertatu dira, baina benetako zuloak formatu barik, salbu eta 2011n, noiz-eta, toki batzuetan, ozono-galerak % 40-45 artekoak izan baitziren (urte horretan, Ipar poloko bortizea, bi hemisferioetan azken hogeita hamar urteotan behatutako bortitzena izan zen); galera horiek ozono antartikoaren suntsipena azaltzeko erabiltzen diren mekanismoen bidez azal daitezke. Agian, kontuan hartu beharko litzatekeen azken puntua, hotzaren aldetik ohiz kanpoko urte horien arrazoia aztertzea. Eta ziklo naturalen kausaz gerta daitezkeela ezin bada baztertu ere, jadanik azpimarratu da ezen, Hartmann-ek eta kolaboratzaileek adierazten duten moduan, berotegi-efektuaren beroketa eta ozono-zuloa, suposatzen den baino akoplatuago daudela elkarrekin, berrelikadura dinamikoko prozesuen bidez, prozesu kimikoen bidez eta prozesu erradiatiboen bidez (Hartmann *et al.,* 2000).

## *8.8. OZONOA SUNTSITZEKO POTENTZIALAK. MONTREAL-EKO PROTOKOLOA*

Ozono-geruzaren gainean konposatu desberdinek dituzten eragin nefastoak kuantifikatzeko, definitzen da, aurreko kapituluan definitutako Berotze Potentzial Globalaren antzera, Ozonoa Suntsitzeko Potentziala, OSP (OPD: Ozone Depletion Potential): konposatu konkretu batek ozonoaren gainean duen inpaktua zati erreferentzia-produktu baten (CFC-11 hartu ohi da) masa berdin batek edukiko lukeena. OSP horiek, konposatuaren erreaktibitatearen funtzio dira, haien egonaldi-denborarena eta haien masa molekularrarena.

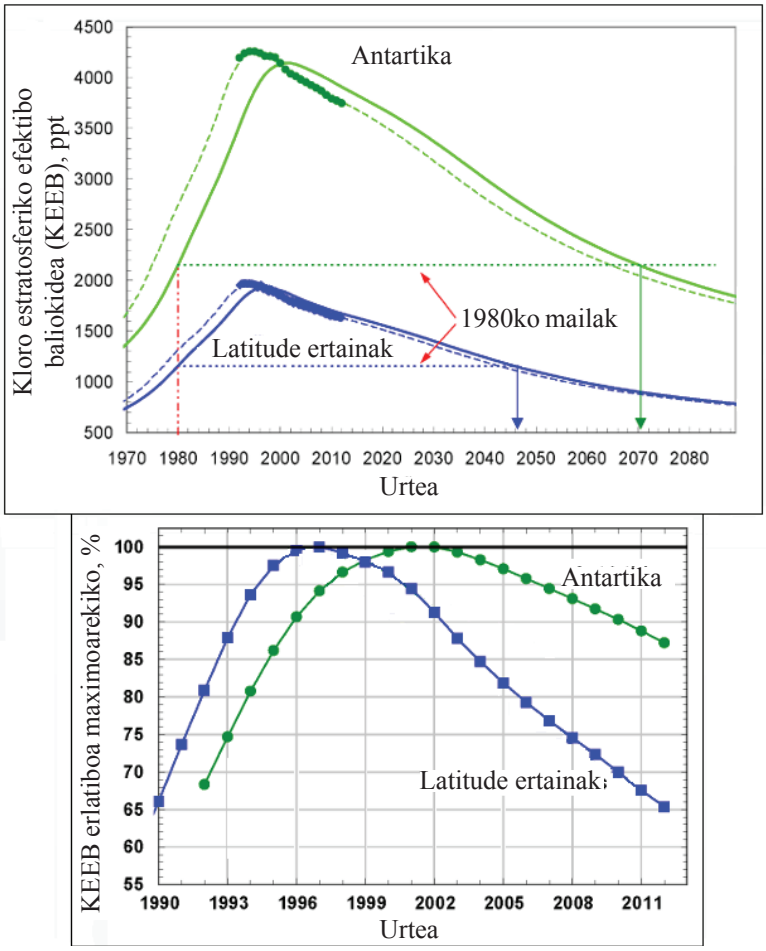
Halokarbonoek ozonoa suntsitzeko duten potentzial **totala**, haiek estratosferan askatzen dituzten kloro eta bromo ez-organikoen kantitateek (kontzentrazioek),

$Cl_y$ eta $Br_y$, ematen dute, kantitate bakar batean bateratuta: kloro estratosferiko baliokidea, KEB, honela adierazita: $KEB = Cl_y + \alpha Br_y$, non $\alpha$, faktore bat baita, ozonoa suntsitzeko unean Br-ak Cl-arekiko duen efizientzia handiagoa kontuan hartzen duena. $Cl_y$-a eta $Br_y$-a ezin dira zuzenki neurtu, baina haien balio hurbilduak lor daitezke Eredu Kimiko-Klimatikoak erabilita eta ondoko datu hauetatik abiatuta: halogenoon jatorria diren halokarbonoen lurrazaleko kontzentrazioen neurketa-serieak, halogeno horien askatze-abiadurak estratosferan, eta halogeno horiek estratosferara iristeko garraiolari izan den aire-atalak. Horrela, KEEBa lor daiteke (Kloro Estratosferiko **Efektibo** Baliokidea); magnitude hori, $CO_2$-aren kontzentrazio efektiboaren analogoa da —berotegi-efektua duten gas guztien era-gina magnitude bakar batean batzeko erabilia zena (§7.9)—. 8.4. taulan ematen dira CFCen eta halon sintetiko eta natural errepresentatiboen OSPak, eta haien ordezkatzaile batzuenak ere, eta 8.22. irudian ematen da azken urteotako KEEBaren bilakaera.

**8.4. taula. Halokarbono batzuen egonaldi-denbora atmosferikoak ($\tau$) eta ozonoa suntsitzeko potentzialak (OSP).**

| Konposatua [a] | Formula | $\tau$, urteak [b] | OSP [b] |
|---|---|---|---|
| CFC-11 | $CFCl_3$ | 47 | 1,0 |
| CFC-12 | $CF_2Cl_2$ | 100 | 0,82 |
| CFC-113 | $CF_2ClCFCl_2$ | 85 | 0,85 |
| CFC-115 | $CF_2ClCF_3$ | 1020 | 0,57 |
| H-1211 | $CF_2ClBr$ | 16 | 3,0 |
| H-1301 | $CF_3Br$ | 65 | 10,0 |
| Karbono tetrakloruro | $CCl_4$ | 26 | 0,82 |
| Metil kloroformo | $CH_3CCl_3$ | 5,0 | 0,12 |
| Metil bromuro | $CH_3Br$ | 0,8 | 0,66 |
| HCFC-22 | $CHClF_2$ | 11,9 | 0,055 |
| HCFC-141b | $CH_3CCl_3$ | 9,2 | 0,11 |
| HCFC-142b | $CH_3CClF_2$ | 17,2 | 0,065 |
| HFC-32 | $CH_2F_2$ | 5,2 | |
| HFC-125 | $CHF_2CF_3$ | 28,2 | $<3x10^{-5}$ [c] |
| HFC-134a | $CH_2FCF_3$ | 13,4 | $<5x10^{-4}$ [c] |
| HFE-7100 | $C_4F_9OCH_3$ | 4,1 [d] | |
| HFE-7200 | $C_4F_9OC_2H_5$ | 0,9 [d] | |

[a] Zenbakiaren ostean agertzen diren a, b, ... letrak isomeroak bereizteko erabiltzen dira, simetriaren arabera. Isomero simetrikoenak ez du letrarik; a letra erabiltzen da simetrian hurrengoa den isomeroarentzat, eta ondoko letrak erabiltzen dira simetria gero eta txikiagoa den heinean. [b] Besterik esaten ez den artean, balioak hemengoak dira: (WMO, 2011); [c](WMO, 1999) ; [d](Koenig eta Owens, 1998).




**8.22. irudia. Kloro estratosferiko efektibo baliokidearen kontzentrazioa estratosfera antartikoan eta latitude ertainetan. (Montzka *et al.*, 2013), egokitua.**

Bizitza luzeko halokarbonoen ordezkatzaile gisan, proposatu eta merkaturatu dira, besteak beste, hidroklorofluorokarbonoak (HCFC), hidrofluorokarbonoak (HFC) eta hidrofluoroeterrak (HFE). Horien guztien laburdurak eta CFCen ordez erabiltzen diren HCFCen eta HFCen aplikazioak jadanik aipatuta daude (§7.7). 8.4. taulan agertzen diren HFE-7100 eta HFE-7200 hidrofluoroeterrak hainbat erabileretan CFCak ordezkatzeko diseinatu diren fluidoak dira, hauetan besteak beste: ekipo elektronikoen garbiketan, hozte-sistemetako bero-transferentziarako agente gisan, eta lubrifikatzaileen jalkierarako fluido euskarri gisan (Koenig eta Owens, 1998). Konposatu horiek CFCak eta halonak ordezkatzeko erabiltzearen alde —behin-behinean, behintzat— hainbat arrazoi daude. Horien artean azpimarratu behar dira ezen, oro har, efizientzia gutxiagoz absorbatzen duela leihoaren zentroan eta horregatik haien OSPak gutxiagotu egingo dira; CFCen kontrara, C–H loturak

dituzte, troposferako OHek eraso ditzaketenak, eta ondorioz estratosferara iristeko probabilitatea gutxitu egingo da. Gainera, HFCek eta HFEek ez dute klororik ez bromorik, eta horregatik ez dute parte hartuko halogeno bitzuen ozonoaren kontrako erasoen zikloetan, beraz, haien OSPak nuluak izango dira. HCFCek badute kloroa, baina, jadanik esandako arrazoiengatik, estratosferan askatzen duten kloroa urria da.

Aipatutako konposatuak CFCen ordezkatzaile gisan proposatu dira zeren, Montrealeko Protokoloaren ondoren, haien eta halonen merkaturatzea galarazi egin zen. Zehatzago, 1987ko irailean sinatutako Protokoloak mugatu egin zuen CFCen eta halonen ekoizpena eta inportazioa. Espezifikoki, CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114 eta CFC-115 konposatuen kontsumoa, 1990ean, 1986ko mailetara murriztu egin beharko zen; 1994an, 1986ko % 80ra; eta 1999an, 1986ko % 50era. Bestalde, 1211, 1301 eta 2402 halonen gainean, 1992an itzuli beharko ziren 1986an zituzten mailetara. Garapen-bidean dauden herrialdeentzat, helburu gisan 2010erako debekua jarri zen. Hainbat zuzenketa egon dira Protokoloan: lehena Londresen izan zen, 1990eko ekainean, non CFCen eta halonen kontsumoaren murrizketak azeleratu egin baitziren: % 50eko murrizketaren helburua, 1995ean lortu beharko zen; % 85ekoa, 1997an; eta % 100ekoa, 2000n (2010ean, garapen-bidean dauden herrialdeentzat).

Halaber, adierazi zen karbono tetrakloruroaren debeku totala 2000n, eta metil kloroformoarena 2005ean; eta helburu moduan HCFCen debekua 2020rako finkatu zen. Osteko zuzenketa batek, 1992ko Kopenhagekoak, are gehiago bizkortu zuen prozesua: halonak, % 100 murriztea 1994an; eta CFCak, $CCl_4$-a eta $CH_3CCl_3$-a % 100 murriztea 1996an; eta 2010eko horizontea, garapen-bidean dauden herrialdeei utziz. Geroagoko beste zuzenketa batzuek (Viena, 1995; Montreal, 1997; Beijing, 1999; eta Montreal, 2007) ildo beretik jarraitu dute, eta 8.5. taulan laburbiltzen da substantzia ozono-suntsitzaileen murrizketa- eta debeku-egutegia, bai nazio garatuentzat, bai garapen-bidean daudenentzat. UNEPen (2009) biltzen dira dokumentuak, akordioak, salbuespenak... eta Protokoloarekin erlazionatutako guztia. Protokoloa, 196 naziok berretsi zuten 2008an.

Montrealeko Protokoloa sinatu ondoren, industriak CFCen aukera desberdinak eskaini zituen berehala, eta horietako batzuk ikusi dira, hala nola HCFCak eta HCFak, edo/eta $CO_2$-aren erabilera polimeroen apartzaile gisan, edo butanoa eta amoniakoa substantzia hoztaile gisan. Halaber, Protokoloa sinatu zen une beretik, garapen-bidean dauden nazioak behin eta berriz kexatu ziren: ezin zituztela laga CFCen ekoizpen-fabriketan eginiko inbertsioa eta ezin zirela sartu beste teknologia berri eta garestietan. Londresen, 1990ean, 10 urteko grazia-epe bat eman zitzaien, eta ekoizpena, mailaka eta apurka, gutxituz joan zitezen, 2010ean zero izan arte. Nazio garatuek aldaketa hauek laguntzea adostu zuten, Montrealeko Protokoloari atxikitako Funts Multilateral bat sortuz, kudeatzaileak hauek izanik: Munduko Bankua, NBEren Garapenerako Programa eta Gobernuen Ingurugiro Funtsa; eta ekarpenak:

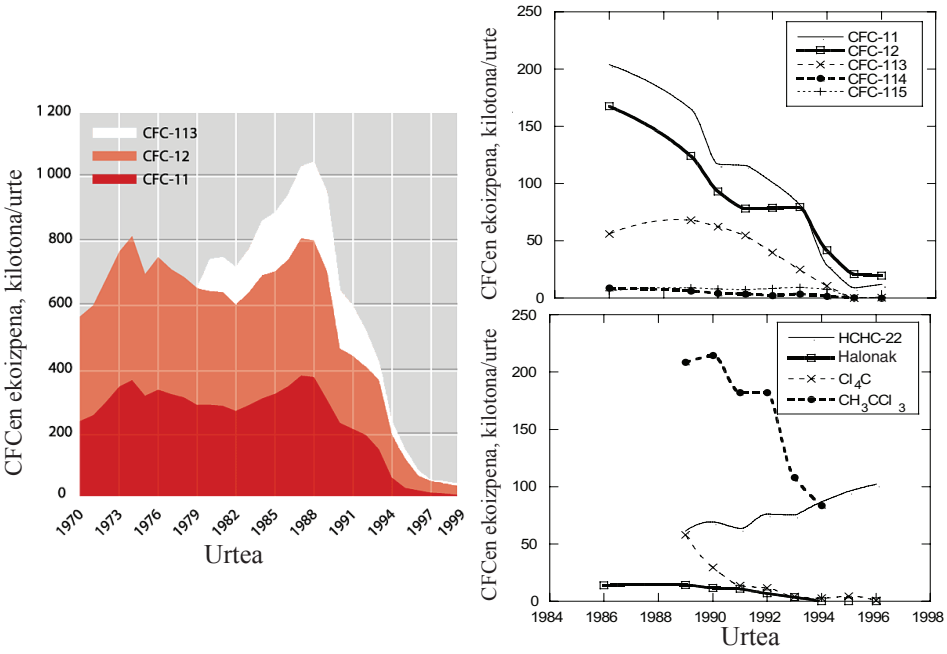
AEB (% 25), Europar Batasuna, (% 22-23), Japonia (beste horrenbeste), eta gainerako beste nazio garatuek (Stevenson, 1999). Debekuaren ondorioz, 90eko hamarkadaren erdian, CDCen ekoizpena gutxituz joan zenean nazio garatuetan, Errusiako arazo ekonomikoek eragotzi zioten Montrealeko Protokoloaren konpromisoak betetzea, EBko eta AEBko merkatuak prezio merkeko CFCen kantitate handiekin saturatuz, arrazoi ekonomikoengatik CFCen kontrabando-aro bat hasiz (Newman, 2000); kontu hori kezka-iturri bat zen, zeren pentsatzen baitzen ozono-geruzaren berreskuratzea atzeratu egin zitekeela; edozelan ere, mehatxu hori askoz txikiagoa zen hozte-ekipoetan eta elektrikoetan dauden produktuen berreskuratze, birziklatze eta suntsitze ezegokien kausaz gertatuko liratekeen CFCen emisioekin konparatzen bada (Fraser, 2000).

**8.5. taula. Substantzia ozono-suntsitzaileen murrizketa- eta debeku-egutegiaren laburpena, Montrealeko 1997ko zuzenketen ondoren[a].**

| Konposatua | Ekintzak, nazio garatuetan | Ekintzak, garapen-bidean dauden nazioetan |
|---|---|---|
| Halonak | Debeku totala, 1994 | Debeku totala, 2010 |
| Hidrobromofluorokarbonoak HBFCak | Debeku totala, 1996 | Debeku totala, 1996 |
| CFCak eta karbono tetrakloruroa ($CCl_4$) | Debeku totala, 1996 | Debeku totala, 2010 |
| Metil kloroformoa, $CCl_3CH_3$ | Debeku totala, 1996 | Debeku totala, 2015 |
| HCFCak | Izozketa, 1996<br>% 35eko murrizketa, 2004<br>% 65eko murrizketa, 2010<br>% 90eko murrizketa, 2015<br>Debeku totala, 2020 | Izozketa, 2016<br>Debeku totala, 2040 |
| Metil bromuroa, $CBrH_3$ | Izozketa, 1991ko mailan, 1995<br>% 25eko murrizketa, 1999<br>% 50eko murrizketa, 2001<br>% 70eko murrizketa, 2003<br>Debeku totala, 2005 | Izozketa, 1995-1998ko mailan, 2002<br>% 20ko murrizketa, 2005<br>Debeku totala, 2015 |

[a] (NASA, 2013)

Bukatzeko, adierazi behar da ezen, nahiz eta 1996a CFCen fabrikazioaren azken urtea izan, ozono-geruzaren murrizketaz zegoen kezka mundiala zela-eta, haien ekoizpena txikiagotzen joan zen urte batzuk lehenagotik, 8.24. irudiak CFC nagusien munduko ekoizpenaz eta EBren CFCen eta beste halokarbonoen ekoizpenaz adierazten duen moduan; eta 8.23. irudian ikusten da nola murrizten doan kloro efektibo baliokidea, bai estratosfera antartikoan, bai latitude ertainetako estratosferan.




**a)** **b)**

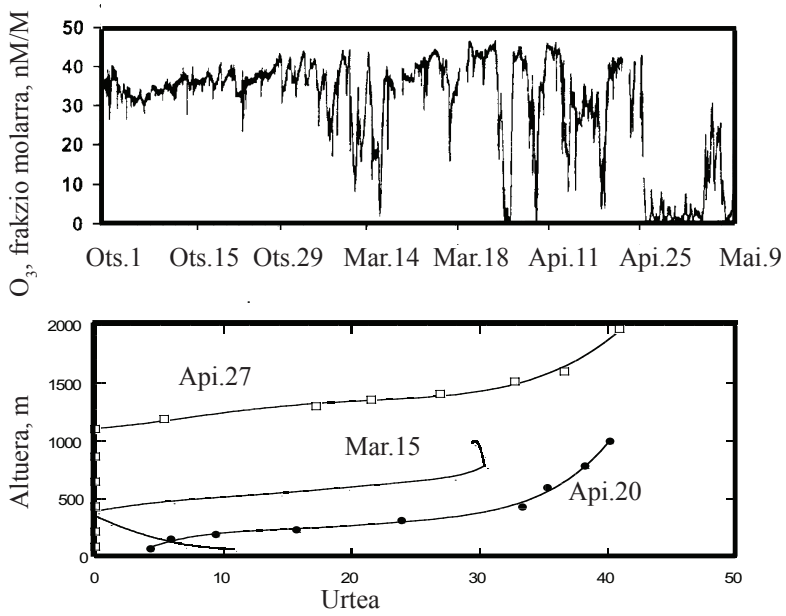
**8.23. irudia. CFCen eta beste halokarbonoen ekoizpena: a) mundukoa (UNEP, 2002) lanetik egokitua, b) EBn.**

8.22. irudia, 8.11. irudian eman ziren neurketen eguneratzea dira, goialdean balio esperimentalak ematen dira (puntuak), balio doituak (kurba puntudunak) eta aurreikusiak (WMO, 2011) erreferentziako azken eszenarioan. Irudian adierazten dira, halaber, 1980ko kontzentrazioak eta kontzentrazio horietara itzultzea espero daitezkeen datak; behealdean ematen dira kloro baliokidearen kontzentrazio erlatiboen kurbak, kontzentrazio maximoekiko (1950 ppt, latitude ertainetako estratosferan, eta 4.150 ppt, polarrean). Balio horiek ODGI deitzen dira (Ozone Depleting Gas Index, (Montzka *et al.,* 2013). Estratosferako Cl-aren bilakaera XVII. ilustrazioan ere ikus daiteke, non erakusten baita ozono-geruzaren birlorpena prozesu motela izango dela: A1 jokalekuaren arabera (WMO, 2011) latitude ertaineko estratosferarako 2046. urtea —aurreko aurreikuspena baino 2-3 urte gutxiago (WMO, 2007)—, eta Antartikako estratosferarako 2073. urtea —aurreko aurreikuspena baino 7-8 urte gutxiago—. Eta hori guztiori suposatuz ez dela aldaketa atmosferikorik agertzen, hala nola berotegi-efektutik erator daitezkeenak, estratosferaren egitura fisikoak eta kimikoak alda ditzaketenak, eta hori gertatuz gero, ez dago zergatik aurreko ozonoaren kontzentrazioaren balioetara itzuli behar ez eta UV erradiazioaren kantitatera ere (European Commision, 2001). Kasu honetan pentsatu egin behar da klimaren aldaketaren kasuan gertatzen zenaren era analogoan, non bortxatze

erradiatiborik gabeko substantziek beroketan eragin baitzezaketen berotegi-gasekin interakzionatzean (ondorio ez-zuzenak); hemen ere badaude Montrealeko Protokoloak kontrolatzen ez dituen substantziak, eta estratosferako ozonoaren gainean eragiten dutenak, eta horien artean nabarmentzekoak dira, multzo gisan, berotegi-gasak, hauek klimaren eta tenperaturaren gainean duten efektu globalengatik, eta gas horietako batzuek, banan-banan, zuzenki edo ez-zuzenki parte har dezakete ozonoaren suntsitze/formazio-prozesuetan. Adibide moduan, $CH_4$-a kloro erreaktiboaren hustubidea da, OH erradikalen hustubidea da, eta beraz, ozonoaren konposatu suntsitzaileen bizitza-denboren gainean eragin du, eta urlurrunaren iturria da (HEPak). Berotegi-gasen artean, beste adibide bat $N_2O$-aren kasua da: hark estratosferan pairatzen dituen degradazio-prozesu fotokimikoek NO eta $NO_2$ oxidoen formaziora daramate, ozonoaren suntsitzaileak diren espezieak, eta biltegi-espezien formazioa eragiten du ere, $HNO_3$-a (HEPak) eta $ClONO_2$; horregatik guztiagatik esleitu zaion ozonoa suntsitzeko potentziala, OSP($N_2O$), 0,017 izan da. Estratosferako ozono gainean ere eragin dezake Brewer-Dobson zirkulazioak, hau, egindako kalkuluen arabera, berotegi-gasen eraginez, % 2 hamarkadako azeleratzen da. Eta eragina izan dezake ere estratosferako aerosolen gehikuntzak, sumendien erupzioen kausaz edo giza jardueren kausaz, eta horiek estratosferako aerosolen gainean gertatzen den kimika heterogeneoan eraginez (WMO, 2011).

## *8.9. ARTIKOKO TROPOSFERAKO OZONOAREN SUNTSIKETA*

Nahiz eta 4. kapituluan atal luze bat dedikatu troposferako ozonoari (§4.14), ez zen une hura une egokiena Artikoan gertatutako troposferako ozonoaren suntsiketa-jazoera batzuez aritzeko, eta ez zen une egokiena estratosferako ozonoaren suntsiketa baino lehenago aritzeko, zeren eta bi jazoera motek baitituzte kidetasun batzuk: periodikoak dira eta antzeko bi espezie katalitikok parte hartzen dute. Jadanik 80etan behatu zen ezen, udaberriko eguzkiarekin batera, Artikoko troposferako geruza-mugako ozonoan desagertze-jazoerak gertatzen zirela, eta fenomeno hori gero ikusi zen kostalde antartikoetan ere gertatzen zela. 8.25. irudiaren goiko aldean ematen da ozonoaren kontzentrazioaren bilakaera Alert-eko (Kanada) gainazalaren gainean, otsailaren 1etik maiatzaren lehen egunetaraino doan denbora-tartean. Neurri horiek, ALERT 2000 proiektuaren barnean kokatzen dira, geroago aipatuko dena. Ikusten da nola, negu gorrian ere, otsailaren erdi-inguruan eta argiaren absentzian, ozonoaren gainazaleko kontzentrazioan 10 ppb-ko bat-bateko beherakadak gertatzen direla. Geroago, martxoaren hasieran (argi hasiberriaren presentzian), ozonoaren galera larriko jazoerak gertatzen direla, iraupen aldakorrekoak. Irudiaren behealdean ematen dira ozonoaren kontzentrazioaren profilak, atmosferaren altuerarekin, jazoera horietako egun ertainetan, non behatzen baita nola ozonoaren desagertzea, gainazalaren gaineko ehunka metrotara mugatuta geratzen den, hots, atmosferaren muga-geruzara.




**8.24. irudia. Ozonoaren kontzentrazioaren aldaketa, nM/M-etan, Alert-ko (Kanada) gainazalean, 2000ko otsaila-maiatza (goian) eta atmosferaren altuerarekiko, ozonoaren suntsipen-jazoera batzuetan, denbora-tarte berean (behean). (Bottenheim *et al.,* 2002), egokitua.**

Lehen jazoeretatik hasita, ozonoaren suntsipen-prozesua bromoaren presentziarekin erlazionatuta zegoela argi geratu zen, eta jatorria ozeanoa duen bromoformoaren fotolisia postulatu zen bromo atomoen iturri moduan, atomo horiek ozonoa suntsitzen baitute, $ClO_x$ familiako bigarren zikloaren antzeko ziklo batean, aurreko atalean aipatua, eta honela laburbil daitekeena:

$$Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2 \qquad (8.41)$$

$$2\,BrO \rightarrow 2\,Br + O_2 \qquad (8.42)$$

Ziklo katalitiko hori, ozonoa suntsitzeko mekanismo efiziente bat da. BrO-aren 20-30 ppt-ko kontzentrazioetan, balio arruntak muga-geruzan, gero aipatuko den moduan, ozonoaren suntsipen-abiadurak 1-2 ppb/h-ko ordenakoak dira (Tuckermann *et al.,* 1997). Ziklo horrez gain, ozonoaren suntsiketan parte har dezakete, halaber, $HO_x$ erradikalek (Honniger eta Platt, 2002), $BrO/HO_x$ ziklo akoplatu batean, 8.1. koadroan $ClO/HO_x$-arentzat sartutako zikloaren antzekoa, —(8.11), (8.19), (8.24) eta (8.25) ekuazioak— eta kasu honetan honela idatz daitezkeenak:

$$Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2 \quad (8.43)$$

$$BrO + HO_2 \rightarrow HOBr + O_2 \quad (8.44)$$

$$HOBr + h\nu \rightarrow OH + Br \quad (8.45)$$

$$OH + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2 \quad (8.46)$$

$$2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2$$

edo antzeko ziklo bat, non $HO_2$-aren birsortzea CO-aren edo KOLen oxidazioz gertatzen baita:

$$OH + CO\,(KOL) + O_2 \rightarrow CO_2\,(\text{KOLen oxidazio-produktuak}) + HO_2$$

Ondoren egin zen $CHBr_3$-aren absortzio-espektroaren determinazioak demostratu zuen haren fotolisiak ezingo zuela Br atomo kopuru nahikoa hornitu ozonoaren suntsipenaren behatutako abiadurak justifikatzeko. Gaur egun onartzen da Br-aren espezie aktiboak, itsasoko gatzetako $Br^-$ ioien aktibazioz sortzen direla, 6.4. taulan eman diren prozesu heterogeneoen antzeko prozesuetan. Zehatzago, $NO_3$(g)-aren harrapaketa-koefizientea, 273 K-ean, NaBr-zko kristalen gainean, Br atomoen formazioarekin, $NO_3$-aren kontzentrazioaren funtzioa da, eta haren balioa $\gamma = 0{,}1\left(1+\frac{[NO_3]}{5{,}1\text{x}10^{10}}\right)$ da (Zelenov *et al.,* 2002). Era berean, beste BrO/Br ziklo batzuk proposatu dira, (8.41)-(8.42) ekuazioetan laburtutakoaz gain, eta horien artean aipa daiteke $Br^-$ ioiaren oxidazioa ondoko eran gertatzen dela iradokitzen duena: aerosoletan eta Artikoko elurretan presente dauden HBrO-aren moduko espezieek egiten dutela, eta «bromo-leherketa» batera eramango luketenak (Platt eta Lehrer, 1997):

$$BrO + HO_2 \rightarrow HOBr(g)$$
$$HOBr(g) \rightarrow HOBr(aq)$$
$$HOBr(aq) + Br^- + H^+ \rightarrow Br_2(aq) + H_2O$$
$$Br_2(aq) \rightarrow Br_2(g)$$
$$Br_2(g) + h\nu \rightarrow 2\,Br$$

non, fase likidora sartzen den Br atomo bakoitzak, bi bromo atomo askatzeko potentziala izango bailuke. «Bromoaren leherketak» bai ematen dituela Br atomo nahikoak ozonoaren suntsitze-abiadura handiak azaltzeko, nahiz eta ez egon argi zein den mekanismoa hasten duen prozesua; horretarako zenbait posibilitate aurkeztu dira, baina hau ez da horien gainean hitz egiteko unea.

Beste ezezagun bat zera da, zergatik ozonoaren suntsiketa soilik udaberrian behatzen den, eta zergatik bereziki indartsua den Ozeano Artikoaren gainean. Horiek, eta beste ezezagun batzuek, eraman zuten ALERT 2000 eta SUMMIT 2000 izeneko

kanpainak garatzera, baseak Alert-en, Nunavut-en (Kanadan): 82,5° N eta 62,3° W; eta Summit-en (Groenlandia), non osagai desberdinen kontzentrazioen neurketa kopuru handia egin baitziren, bai atmosferako altuera desberdinetan, bai elur-geruzen arteko aire interstizialean, baita elurretan bertan ere. BrO-aren kontzentrazioaren neurketek, altuerarekiko, erakutsi zuten BrO erradikalak 1,0 km-ko altueran kokatutako gainazal-geruza batean kokatuta zeudela, eta haien batez besteko kontzentrazioak, 20 eta 30 ppt artekoak zirela, hots, ozonoaren suntsiketa gertatzen zen geruzarekin bat (Honninger eta Platt, 2002). Iluntasun osotik, eguzkiko argi zuzeneko hainbat ordutako egunetarako igarotze-tartean eginiko $Br_2$-aren, BrCl-aren eta $Cl_2$-aren detekzioak adierazi zuen $Br_2$-aren eta BrCl-aren formazioa argiaren absentzian, baina ez $Cl_2$-arena. Era berean, behatu zen ezen ozonoaren suntsipen-periodoen hasierak $Br_2$-aren eta BrCl-aren «leherketekin» lagunduta zetozela, erradiazioaren intentsitatearen areagotzearekin kointziditu ahal zutenak, eta hori krepuskuluaren argi ahulean ere; edo/eta asoziatuta egon zitezkeela halogenoan aberatsa eta ozonoan pobrea zen airearen garraioarekin, beste toki batzuetatik zetorrena; edo/eta HOBr-an aberatsa den airearen garraioarekin, «bromoaren leherketa»n metxa moduan aritu zitekeena, ilunean ere gerta daitekeena, gorago aipatu den moduan.

Behatu zen, halaber, $O_3$-aren eta $Br_2$-aren (edo BrCl-aren) arteko korrelazio negatibo bortitza, $O_3$-aren kontzentrazioa, gutxi gorabehera, 1 ppb-ean gutxitzen dela presente dagoen $Br_2$-aren edo BrCl-aren ppt bakoitzeko, (Spicer *et al.,* 2002). 8.24. irudian ikusten den moduan, ozonoaren suntsitze-gertaera intentsuenak apirilaren 27tik maiatzaren 8raino iraun zuen, 1.000 metroko altuerako gainazal-geruza batetik ozonoa zeharo desagertuz, irudiaren behealdean ikus daitekeen moduan. Analisi meteorologiko zehatz batek adierazi zuen ezen gertaera horren erantzulea zen aire-masa ozeanoko antizikloi batean sortu zela, Ozeano Artikoaren gainean aste bat baino gehiago mantendu zena. Alert-en NW-ra kokatutako presio-gradiente handiekin akoplatu ziren haize bortitz deszendenteek aire-masaren mugimendu azkarraren mekanismoa eragin zuten, eta horrek, antizikloiak ozonoz agortutako airea garraiatu zuen 1.500 m-tik beherako geruza batera. Eliminazio-gertaeraren erdialdera, prozesua ahuldu egin zen, eta aire-masa geratuta gelditu zen Alert-eko eskualde gainean elkarren ondoko 9 egunetan zehar, eta horietan, airea gelditua zegoenez, ez zen nahaste-mugimendurik gertatu, eta muga-geruzako airea, praktikan, ozonorik gabe mantendu zen. Badirudi, bada, atmosferako garraioen eta eskualdeko eta tokiko prozesu kimikoen arteko interakzio konplexuek markatzen dutela Artikoko muga-geruzako ozonoaren dinamika (Strong *et al.,* 2002).

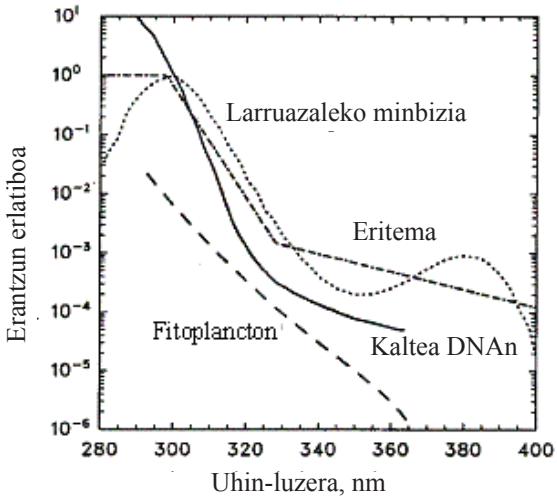
Antartikan gertatzen diren jazoerei buruz, ozonoaren suntsipen-gertaeretan inplikatuta dauden espezieen egitura bertikalaren gainean egindako ikerketatik ondorioztatu da asoziazio bortitz bat dagoela presio baxuko sistema atmosferikoen eta troposferan sortzen den BrO hazkorraren artean. Badirudi, beraz, depresioak direla latitude altuetan gertatzen diren jazoeren erantzuleak, eta BrO-aren hodei handiak sortzearenak, eta, nahiz eta Artikoaren eta Antartikaren meteorologiak

desberdinak izan, efektu komun bat zera da, presio baxuko sistemek BrO-zko hodeiak sor ditzaketela Artikoan ere (Jones *et al.,* 2010). Antartikako gertaerek hartzen duten hedadura geografikoaren gaineko ikerketa bat hemen topa daiteke: (Jones *et al.,* 2013).

Artikoko ozonoaren suntsipen-gertaerek bitxiak diruditen arren, are gehiago zera da, gertaera horiek jazotzen direnean, aldi berean beste kontaminatzaile baten desagerpen-gertaerak agertzen direla, ozonoarekin oso gutxi erlazionatuta dagoena, merkurioa, hain zuzen. ALERT kanpainean zehar egiaztatu zen aurretik egindako beste behaketa bat, 1995etik jakina zena, hau da, atmosferako merkurioa, batez ere forma elementalean dagoena, Hg(0), Artikoan mantendu ondoren, suntsipen-prozesuak pairatzen zituen, ozonoak muga-geruzan pairatzen dituenekin aldiberekoak. Zehazki, determinatu ahal izan zen ezen Hg(0) inertea, Hg(+2) espezie erreaktibo bilakatzen zela (Lindberg *et al.,* 2001), eta horiek, hein handi batean, elurretan jalkitzen zirela, eta hori demostratu zen merkurioaren kontzentrazioak, elurretan, oso desberdinak zirela artikoko egunsentiaren aurretik eta ostean. Halaber, 1-2 metroko altuerako aire-zutabearen barruan merkurioaren kontzentrazioan diferentziarik behatzen ez zen artean, bai agertzen zirela kontzentrazio-diferentziak zutabearen aire horren eta elurraren aire interstizialaren artean, azken horretakoak askoz handiagoak izanik; badirudi horrek adierazten duela elurra merkurio-iturri moduan aritzen dela, ozonoarekin gertatzen denaren kontrara, zeinarekin hustubide moduan aritzen baita. Merkurioaren itxurazko emisio hori eguzkiko erradiazioari egozten zaio, zeren eta erradiazio horrek merkurioaren suntsiketa-jazoeretan elurrean jalkitako merkurio erreaktiboa erreduzitu dezake, merkurioaren forma elementaleraino, eta hori, egunean zehar, tenperatura gorantz doan heinean, atmosferara askatzen da (Steffen el al., 2002). Nahiz eta merkurio elementala merkurio erreaktibo bilakatzeko mekanismoak guztiz ezagunak ez izan, transformazio horrek ondorio ekologiko garrantzitsuak ditu, zeren eta merkurioaren espezie erreaktiboak biosferan sartzeko bide bat ematen baitu, Ipar hemisferioaren gainazal handietara eragin dezakeena, eta hori gertatzen da biota udako aktibitate-puntara prestatzen ari denean. Jazoera horiek ez dira soilik Kanadako Artikoan gertatzen; atmosferako Hg(0)-aren desagertzearen eta merkurio erreaktiboa, Hg(+2), espezie gaseosoetan eta partikuletan agertzearen antzeko gertaerak behatu dira Norvegiako Artikoan, Svalbard-en (Berg *et al.,* 2002). Artikoko ozonoaren suntsitze-prozesu hauek, merkurioaren eliminazioarekin, konposatu organiko gaseosoen oxidazio-prozesuen aldaketarekin, eta bromoa troposfera askera esportatzearen fenomenoa, era kritiko batean berrikusten dira Simpson eta kideen (2007) erreferentzian, eta badirudi airearen garraioan, eskualde artikoan, gertatzen diren aldaketekin asoziatuta daudela (Eneroth *et al.,* 2007).

## *8.10. OZONO-GERUZA GUTXITZEAGATIK ETORRITAKO ONDORIOAK*

Ozono-zuloa agertzeagatik datorren kezka, ozonoak UV erradiazioaren iragazia izateagatik dator. Geruzaren gutxitzeak lurraren gainazalera iristen diren UV erradiazioen gehitzea dakar. Erradiazio horiek prozesu fotobiologiko askorekin lotuta daude, eta, esate baterako, zelulen DNAri kalte egin diezaiokete, landareen hazkundea inhibitu eta, gizakiaren kasuan, larruazaleko minbizia edo kataratak induzitu eta sistema immunologikoaren gainean eragin. Bizi-organismoak bereziki sentikorrak dira uhin-luzera 400 nm-koa baino laburragoa duten erradiazioetara. Kontuan hartzen bada atmosferak ia zeharo absorbatzen dituela 280 nm-tik beherako uhin-luzerak, biologiaren edo ingurugiroaren ikuspuntutik erradiazio garrantzitsua UV-B (280-315 nm) eta UV-A (315-400 nm) erradiazioetara mugatzen da. UV erradiazioari ematen zaizkion erantzun biologikoak haren uhin-luzeraren menpekoak ohi dira, eta erantzunak intentsuagoak dira zenbat eta energetikoagoa izan erradiazioa. 8.25. irudian ematen dira akzio-espektroak deritzenak, prozesu biologiko desberdinen erantzunak eta UV erradiazioaren uhin-luzera korrelazionatzen dituztenak.




**8.25. irudia. Zenbait prozesu biologikoren akzio-espektroak.**

Hainbat ikertzailek determinatu dituzte akzio-espektroak, eta erreferentziak Madronich-en (1999) lanean topa daitezke; bertatik hartu da irudia. Kurbek erakusten dute nola sentikortasuna hainbat magnitude-ordenatan areagotzen den UV-A erradiaziotik UV-B erradiaziora pasatzen denean. Hala ere, lurrazalera iristen den uhin-luzera baxuko erradiazioa intentsitate txikikoa da (ikus 1.8. irudia), zeren eta UV erradiazioaren parterik handiena ozonoak absorbatu baitu (ikus 1.8. irudia eta ozonoaren absortzio-espektroa, 3.11. irudia); horregatik erantzun biologikoa handiagoa da uhin-luzera ertainetan: uhin-luzera horietan bai erantzun biologikoa

eta bai erradiazioaren intentsitatea moderatuak dira. Biologikoki aktiboa den erradiazioaren kuantifikazioa esposizio deritzonaren bidez adierazten da, honela definitua:

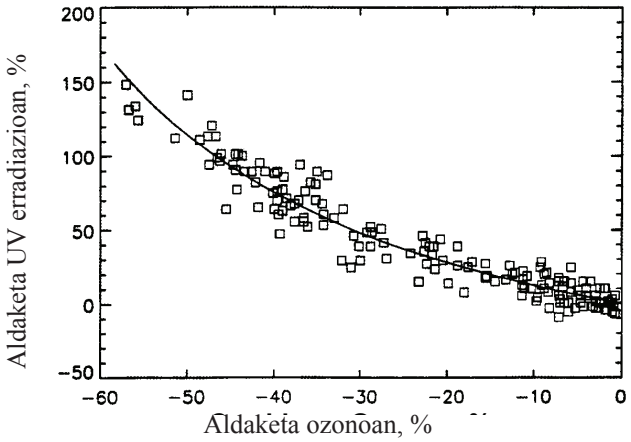
$$W \equiv \int F(\lambda)\, B(\lambda) d\lambda \qquad (8.47)$$

non $F(\lambda)$, UV erradiazioaren fluxua baita (W $m^{-2}$ $nm^{-1}$), uhin-luzera $\lambda$ denean; eta $B(\lambda)$, akzio-espektroa baita. Gehienetan, soilik ezagutzen da akzio-espektroaren forma, eta horregatik uhin-luzera espezifiko eta arbitrario batera normalizatzen da (300 nm, usu), unitate moduan hartzen dena; horrela eginez, *W*-ren unitateak hauek dira: energia erradiante intzidentea zati azalera-unitatea eta denbora-unitatea, argi geratu behar da haren balio absolutua arbitrarioa dela, baina erabilgarria da, esaterako, erradiazioaren fluxuan ingurugiro-aldaketak gertatu ondoren, esposizio biologikoaren aldaketa erlatiboak kalkulatzeko (urtaroko aldaketak, aldaketa geografikoak, hodeien presentzia... gogoratu $F(\lambda)$-ren aldaketa aldagai horiekin guztiekin —3. kapitulua— edo estratosferako ozonoaren desagertzearen kausaz gertatzen diren aldaketak). Ondorio biologikoek, eskuarki, indukzio-periodo luzea dute hasi erradiazioarekiko esposizioan eta ondorio horiek agertu arte (30-40 urte, larruazaleko minbizi desberdinentzat), eta horregatik *W*, istanteko magnitudea dena, integratu egin behar da denbora-tarte desberdinetara, eta horrela UV erradiazioaren esposizioaren dosi metatuak ebaluatu ahal izango dira (J $m^{-2}$). Esposizioaren eta garapenaren arteko atzerapen-denbora horregatik, ez da probablea ozono-geruzaren suntsipenak eragindako ondorioak jadanik behagarriak izatea. *W*-ren balioak eta ozono atmosferikoaren aldaketak erlazionatzeko, erradiazioaren anplifikazio-faktoreak (EAF) definitzen dira:

$$\mathrm{EAF} \equiv \frac{\partial W}{-\partial \mathrm{O}_3} \qquad (8.48)$$

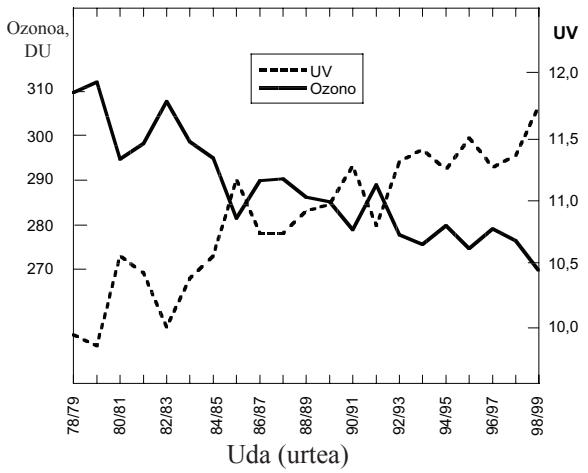
non $\partial$, aldaketa erlatiboa baita (%-a, esaterako). EAFren balioak kontsideratzen den efektu biologikoaren menpean daude; adibidez, kristalinoan (kataratak) eragindako kaltearentzat, EAF = 0,8; balio hori Antartikako komunitateen fitoplanktonaren fotosintesiaren inhibizioaren antzeko balioa da, eta handiagoa da luzernaren DNAren gainean eragindako kaltea baino —horrentzat, EAF = 0,5-0,6— (Madronich, 1999); eritema batentzat, EAFren balioa 1,1 da, eguzki-angelua 0° eta 50° artean dagoenean, eta ozono-geruza, latitude ertainetakoa denean, eta balio hori gutxituz doa eguzki-angelua eta/edo ozono kopurua handiagoak egiten direnean (WMO, 2011).

Akzio-espektro konkretu batentzat, neurketa zuzenek jeneralean konfirmatu egiten dituzte ozonoaren aldaketekin aurresandako sentikortasunak. 8.26. irudiak ematen du UV erradiazioaren aldaketa Hego poloan gertatutako ozonoaren aldaketekin, 1991ko otsailaren 1etik 1992ko abenduaren 12ra artean. Argi dago erlazio horiek ezagunak izan behar dutela gero, ozono-galerek eragin ditzaketen UV erradiazioaren aldaketak ebaluatu ahal izateko.



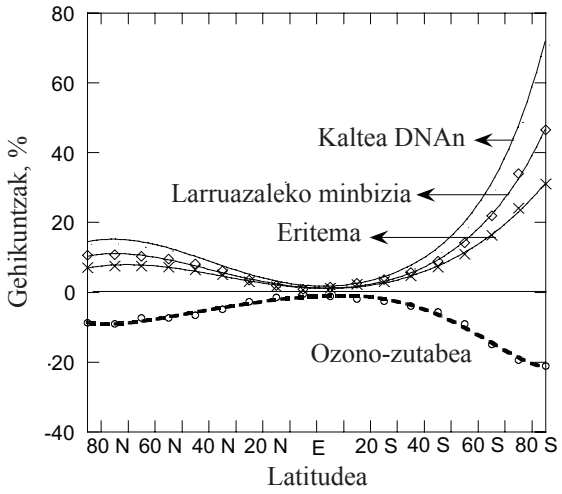

**8.26. irudia. UV erradiazioan gertatzen diren aldaketen eta ozonoan gertatzen direnen arteko erlazioa, 1991 eta 1992 urteetan. (Booth eta Madronich, 1994) lanetik egokitua.**

Jadanik adierazita dagoen moduan, ozono-zuloak oraintsukoak dira, eta bestalde, oso gutxitan izan ezik, ez dago UV erradiazioaren neurketa preziso eta sistematikoen erregistrorik, eta horregatik efektu biologiko desberdinekin asoziatutako EAFen ebaluazioak inprezisoak dira. 8.27. irudian ematen da UV gehikuntzaren eta ozonoaren gutxipenaren arteko korrelazioa; korrelazio hori ikusteko, denbora-tarte luzean lortutako UV erradiazioaren indizearen —UV erradiazioaren fluxua adierazteko modu bat— eta ozonoaren kontzentrazioaren datu simultaneoak erabili dira.




**8.27. irudia. Erlazioa, ozono-zutabearen batez besteko balioen eta UV erradiazioaren intentsitatearen artekoa, Zeelanda Berriko udetan (abendua-otsaila) (McKenzie *et al.,* 1999) lanetik egokitua.**

Ozono-zuloarekin lotutako UV erradiazioaren gehikuntzak nabariak dira (latitude australetan, udaberria), eta gehikuntzak txikiagoak dira beste latitude batzuetan, salbu eta tropikoetan, 8.28. irudian ikusten den moduan, non 1979 eta 1992 arteko estratosferako ozonoaren gutxipenak eragindako zenbait efektu biologiko ematen diren (Madronich eta de Gruijl, 1993).




**8.28. irudia. Zenbait efektu biologikoren intzidentziaren gainean itxarondako gehikuntzak, 1979 eta 1992 artean estratosferako ozonoaren gutxitzearen kausaz.**

Era hurbil batean, ematen du irudiak aurreikusten duela minbiziaren % (1-2)-ko gehikuntza, ozonoaren gutxipenaren % 1 bakoitzeko; horrek suposatzen du ezen 60° N-eko latitudean bizi diren biztanleentzat (Suedia, Norvegia) minbiziaren intzidentzian % 10eko gehikuntza bat dagoela, 45° S-ko latitudeko biztanleek edukiko luketenaren analogoa. Horrela, halokarbonoen erabilerarekin erlazionatutako jarduerek estratosferako ozonoaren edukiaren murrizketa bat eragin dute, eta horrek ekarri du biologikoki efektiboa den UV erradiazioaren intentsifikazioa, gehikuntzak, latitude ertainetan, % (5-15)-ekoak izanik; portzentaje horiek handiagoak dira eskualde polarretan eta tropikoetan ez dira signifikatiboak. Gehikuntza horiek, detektagaitzak direnak, osasun publikoan inpaktu larriak eragiten dituztela estimatzen da, esaterako, larruazaleko minbizien intzidentzian (Madronich, 1999). Testuinguru horretan azpimarratu behar da ezen, esaterako, AEBn, urtero narruazaleko milioi bat minbizi baino gehiago diagnostikatzen direla, hots, bularreko, prostatako, biriketako eta koloneko guztiak baino gehiago, eta 11.000 heriotza baino gehiago eraginez; Australiaren kasuan (melanomaren intzidentzia handiena duen nazioa), urtean gertatzen diren heriotza kopurua 1.200era iristen da, eta munduan, 2000n, 60.000 heriotza izan ziren, OMEren datuekin ados, eta datu horiek adierazten dute, halaber, munduan, kataraten kausaz itsututakoen kopurua, 18 milioi

ingurukoa zela, eta horietatik % 5 baino gehiago UV erradiazioaren kausaz (OME, 2009). Ez dirudi azken urteotan behatzen diren osasunaren aspektu hauen tendentzia hazkorra gutxitzera doanik etorkizun hurbilean, eta horrela, narruazaleko minbizien kausaz gertatzen diren heriotzen kopuruan ikusten den gehikuntza esanguratsua da, XIX. ilustrazioan ikusten den moduan.

Ozonoaren geruzaz gain, badaude beste faktore batzuk UV erradiazioaren intentsitatean eragiten dutenak, hala nola hodeitzaren aldaketak (Staiger *et al.,* 2008), aerosolen aldaketak (Chubaroba, 2009), gainazaleko albedoaren aldaketak (Tanskanen eta Manningen, 2007), ingurugiroaren kontaminazioaren aldaketak (McKenzie *et al.,* 2008), eta neurri batean, beste espezie organikoen eta ez-organikoen kontzentrazioen aldaketak; denen artean, gainazaleko UV irradiantziaren aldaketan parametro garrantzitsuena hodeitza da (hodeiaren zabalera optikoa). Parametro hori garrantzitsuagoa da ozono-zutabean edo aerosoletan gertatzen diren aldaketak baino, eta UV-aldaketak oso sentikorrak dira elur-estalkian gertatzen diren aldaketekiko (WMO, 2011).

Kontsideratu behar den azken puntu bat hau da: nola eragiten dio klimari ozono-geruzaren desagertzeak, §8.3an arinki aipatu zena. Jakina denez, estratosferan tenperatura-gehikuntza bat gertatzen da, §1.3an aztertu zen moduan eta 1.5. irudian argitu zen moduan. Tenperaturaren gehikuntza hori, ozonoaren formazio-prozesuan (8.2) askatzen den energiari egotz dakioke, energia hori (8.3) prozesuak eguzkiko UV erradiazioaren absortzioz bereganatua. Berotegi-gasek eragindako ozono-geruzaren gutxipenak (8.3) prozesuen kopurua gutxitzen du, eta ondorioz, (8.2) prozesuen kopurua ere, eta horrek, energiaren ikuspuntutik, zera suposatzen du:

1. Estratosfera hoztu egiten dela, (8.2) prozesu exotermikoak gutxitzen direlako.

2. UV erradiazioaren iragazkiaren gutxipena, troposferara eta lurraren gainazalera erradiazio gehiago helduz, eta ondorengo beroketarekin.

Bestetik, ozonoak erradiazio ikusgaia eta IRa absorbatzen ditu, 3.11. irudiko haren espektroak erakusten duen moduan, eta, beraz, ozonoa berotegi-gas moduan aritzen da, 7.4 taulan eman ziren ondorio kuantitatiboekin. IR-emisore izaera horrek, estratosferako ozonoaren kasuan, zera egiten du: haren kontzentrazioa gutxitzean, haren IRaren emisioa ere gutxitu egiten da, eta, noski, beherantz (troposferarantz) emititutakoaren frakzioa ere gutxitu egiten da, horrela, troposferaren hozte-faktore berri bat kontuan hartu behar da. Konklusio modura, aipatutako efektu kontrajarrien kausaz, ziurgabetasun bat egon da prozesu horiek, planetaren klimaren gainean, duten zeinu globalaren gainean. Gaur egun uste da azken bi hamarkadetako estratosferako $O_3$-aren aldaketek klimaren hozte bat ekarri dutela, jadanik 7.18. irudian adierazitako joera. Kuantitatiboki badirudi hozte horrek berotegi-gasek eragindako beroketaren % 20 inguru konpentsatu duela (Shyne, 2001). Baina, noski, ez da hori kontaktugune bakarra hain desberdinak diren ozono-geruzaren gutxipen-prozesuaren eta

beroketa globalaren prozesuaren artean. Adibidez, nahiz eta aurreko paragrafoan aipamen berezirik egin ez bazen ere, ozono-geruzaren gutxipenaren ondorioetako bat, aztertuenetako bat hain zuzen, UV erradiazioaren areagotzeak eragindako larruazaleko minbizien gehikuntza da. Bada, van der Leun-ek eta Gruijl-ek adierazten dute probable xamarra dela tenperaturen gehikuntzak ere noranzko berdinean eragitea, hots, larruazaleko minbizien intzidentziaren gehikuntzaren noranzkoan (van der Leun eta Gruijl, 2002), kasu honetan, beraz, efektu konkomitantea.

## *ERREFERENTZIAK*


Anderson, J. Russell III, J. M.; Solomon, S. eta Deaver, L. E. (2000): *J. Geophys. Res.*, **105**, 4.483-4.490.

Beekman, M.; Ancellet, G.; Blonsky, S.; De Muer, D.; Ebel, A.; Elbern, H.; Hendricks, J.; Kowol, J.; Mancier, C.; Sladkovic, R.; Smit, H. G. J.; Speth, P.; Trickl, T. eta Van Haver, Ph. (1997): "Stratosphere-Troposphere Exchange: Regional and Global Tropopause Folding Occurrence", in O. Hov (ed.), *Transport and Chemical Transformations of Pollutants in the Troposphere*, 6. bol., Springer Verlag, Berlin, 131-151.

Booth, R. C. eta Madronich, S. (1994): "Radiation amplification factors-improved formulation accounts for large increases in ultraviolet radiation associated with Antarctic ozone depletion", in C. S. Weiler eta A. P. Penhale (ed.), *Ultraviolet Radiation and Biological Research in Antarctica*, American Geophysical Union Antarctic Research Series, Washington, 39-42.

Butz, A.; Bösch, H.; Camy-Peyret, C.; Chipperfield, M. P.; Dorf, M.; Kreycy, S.; Kritten, L.; Prados-Roman, C.; Schwärzle, J. eta Pfeilsticker, K. (2009): *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 7.229-7.242.

Cantrell, C. A. (1998): "$NO_x$ in the Atmosphere", in Z. B. Alfassi (ed.), *N-Centered Radicals*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 371-391.

Chubarova, N. Y. (2009): *Atmos. Meas. Tech.*, **2**, 593-608.

M. Dameris, M.; Grewe, V.; Hein, R.; Schnadt, C.; Brühl, C. eta Steil, B. (1998): *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 3.579-3.582.

Daniel, J. S.; Solomon, S.; Portmann, R. W. eta Garcia, R. R. (1999): *J. Geophys. Res.*, **104**, 23.871-23.880.

Dethof, A.; O'Neill, A. eta Slingo, J. (2000): *J. Geophys. Res.*, **105,** 12.279-12.293.

Eneroth, K.; Holmen, K.; Berg, T.; Schmidbauer, N. eta Solberg, S. (2007): *Atmos. Envir.,* **41**, 8.511-8.526.

Engel, A. (2001): in *Air Pollution Research Report No 76*, European Commision, Directorate-General for Research. EUR 19436, Luxenburgo, 23. or.

European Commission, Directorate-General for Research, (2001): *Air Pollution Research Report No. 76*, EUR 19436, Luxenburgo.

Farman, J. C.; Gardiner, B. G. eta Shanklin, J. D. (1985): *Nature*, **337**, 241-244.

Finlayson-Pitts, B. J. eta Pitts, J. N. Jr. (2000): *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press, San Diego.

Fleming, E. L.; Chandra, S.; Barnett, J. J. eta Corney, M. (1990): *Adv. Space Res.*, **10**, 11-59.

Fraser, P. J. (2000): *Atmos. Environ.*, **34**, 3.038-3.039.

Gao, R. S.; Richard, E. C.; Popp, P. J.; Toon, G. C.; Hurst, D. F.; Newman, P. A.; Holecek, J. C.; Northway, M. J.; Fahey, D. W.; Danilin, M. Y.; Sen, B.; Aikin, K.; Romashkin, P. A.; Elkins, J. W.; Webster, C. R.; Schauffer, S. M.; Greenblatt, J. B.; McElroy, C. T.; Lait, L. R.; Bui, T. P. eta Baumgardner, D. (2001): *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 2.879-2.882.

GOME-2 (Global Ozone Monitoring Experiment) (2013): EUMETSAT erakundearen MetOP-A satelitean <http://atmos.caf.dlr.de/gome2>.

Hanisco, T. F.; Lazendorf, E. J.; Wennberg, P. O.; Perkins, K. K.; Stimpfle, R. M.; Voss, P. B.; Anderson, J. G.; Cohen, R. C.; Fahey, D. W.; Gao, R. S.; Hintsa, E. J.; Salawitch, R. J.; Margitan, J. J.; McElroy, C. T. eta Midwinter, C. (2001): *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1.543-1.553.

Hartmann, D. L.; Wallace, J. M.; Limpasuvan, V.; Thompson, D. W. eta James, J. R. (2000): *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **97**, 1.412-1.417.

Jacob, D. J. (1999): *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Princeton University Press, Princeton.

Jones, A. E.; Anderson, P. S.; Wolff, E. W.; Roscoe, H. K.; Marshall, G. J.; Richter, A.; Brough, N. eta Colwell, S. R. (2010): *Atmos. Chem. Phys*., **10**, 7.775–7.794.

Jones, A. E.; Wolff, E. W.; Brough, N.; Bauguitte, S. J.-B.; Weller, R.; Yela, M.; Navarro-Comas, M.; Ochoa, H. A. eta Theys, N. (2013): *Atmos. Chem. Phys*.**, 13,** 1.457-1.467.

Jülich Forschungszentrum/Marc von Hobe (2011): Ozonoaren datuak: Ozone Monitoring Instrument (OMI); tenperaturaren datuak, European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF).

Kinnison, D.; Johnston, H. eta Wuebbles, D. (1988): *J. Geophys. Res.,* **93**, 14.165-14.175.

Koenig, T. eta Owens, J. G. (1998): *Quím. Ind.*, **45(6),** 36-44.

Lary, D. J. (1997): *J. Geophys. Res.*, **102**, 21.515-21.526.

Madronich, S. eta de Gruijl, F. R. (1993): *Nature*, **366**, 23.

Madronich, S. (1999): "Stratospheric Ozone and Its Effects on the Biosphere", in D. L. Gilbert eta C. A. Colton (ed.), *Reactive Oxygen Species in Biological Systems*", Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 317-334.

Manney, G. L.; Santee, M. L.; Rex, M.; Livesey, N. J.; Pitts, M. C.; Veefkind, P.; Nash, E. R.; Wohltmann, I.; Lehmann, R.; Froidevaux, L.; Poole, L. R.; Schoeberl, M. R.; Haffner, D. P.; Davies, J.; Dorokhov, V.; Gernandt, H.; Johnson, B.; Kivi, R.; Kyrö, E.; Larsen, N.; Levelt, P. F.; Makshtas, A.; McElroy, C. T.; Nakajima, H.; Parrondo, M. C. *et al.,* (2011): *Nature*, **478**, 469-475.

Marston, G. (1999): *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, **95**, 235-276.

McKenzie, R.; Connor, B. eta Bodeker, G. (1999): *Science*, **285**, 1.709-1.711.
McKenzie, R. L.; Weinreis, C.; Johnston, P. V.; Liley, B.; Shiona, H.; Kotkamp, M.; Smale, D.; Takegawa, N. eta Kondo, Y. (2008): *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 5.683-5.697.
Montzka, S. A.; Butler, J. H.; Elkins, J. W.; Thompson, T. M.; Clarke, A. D. eta Lock, L. T. (1999a): *Nature*, **398**, 690-694.
Montzka *et al.,* (1999b): Sarean: <http://www.cmdl.noaa.gov/noah>, (Montzka *et al.,* 1999) artikuluan dauden irudiak eguneratuta.
Montzka,S. A.; Dutton, G. eta Butler, J. H. (2013): *The NOAA Ozone Depleting Gas Index: Guiding Recovery of the Ozone Layer*, <www.esrl.noaa.gov/gmd/odgi/>.
NASA, "NASA Ozone Watch" (2013): NASA – Goddard Space Flight Center, <ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/history_SH_html>.
Newman, P.; Gleason, J. E.; McPeters, R. D. eta Stolarski, R. S. (1997): *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 2.689-2.692
Newman, J. (2000): *Atmos. Environ.*, **34**, 3.037-3.038.
NILU (1997): "A global strategy for atmospheric interdisciplinary research AIRES", Air Pollution Research Report No 61. European Commission, Directorate-General for Research, European Communities, Luxenburgo.
OME, Osasunaren Mundu Erakundea (2009): *Fact Sheet, Nº 305.*
Osterman, G. B.; Salawitch, R. J.; Sen, B.; Toon, G. C.; Stachnik, R. A.; Pickett, H. M.; Margitan, J. J.; Blavier, J.-F. Eta Peterson, D. B. (1997): *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 1.107-1.110.
Pope, F. D.; Hansen, J. C.; Bayes, K. D.; Friedl, R. R. eta Sander, S. P. (2007): *J. Phys. Chem. A*, **111**, 4.322-4.332.
RIVM, Laboratory for Radiation Research (2007): Dutch National Institute for Public Health and the Environment, <http://www.theozonehole.com/consequences.htlm>
Schiermeier, Q. (2008): *Nature*, **449**, 282-283.
Simpson, W. R.; von Glasow, R.; Riedel, K.; Anderson, P.; Ariya, P.; Bottenheim, J.; Burrows, J.; Carpenter, L. J.; Friess, U.; Goodsite, M. E.; Heard, D.; Hutterli, M.; Jacobi, H.-W.; Kaleschke, L.; Neff, B.; Plane, J.; Platt, U.; Richter, A.; Roscoe, H.; Sander, R.; Shepson, P.; Sodeau, J.; Steffen, A.; Wagner, T. eta Wolff, E. (2007): *Atmos. Chem. Phys*. **7**, 4.375-4.418.
Solomon, S.; Garcia, R. R. eta Ravishankara, A. R. (1994): *J. Geophys. Res.*, **99**, 20.491-20.499.
Solomon, S. (1999): *Rev. Geophys.*, **37**, 275-316.
SPARC, Stratospheric Processes And their Role in Climate (2009): *The Role of Halogen Chemistry in Polar Stratospheric Ozone Depletion,* Cambridgen (UK) 2008an ospatutako tailerraren txostena. Babesleak: M. J. Kurylo, B.-M. Sinnhuber, N. R. P. Harris, M. von Hobe, P. A. Newman, D. W. Fahey, R. S. Gao, R. J. Salawitch, M. P. Chipperfield, J. G. Anderson, M. L. Santee, T. P. Canty,

R. Müller, R. Schofield, R. M. Stimpfle, F. Stroh, D. W. Toohey, J. Urban, S.R. Kawa, D. J. Hofmann, K. W. Hoppel, M. Rex, K. D. Bayes, D. A. Dixon, K. W. Jucks, S. P. Sander, J.-U. Grooß, eta D. E. Kinnison, 48. or., <http://www.atmosp.physics.utoronto.ca/SPARC/HalogenChem_Final_20090213.pdf>.

Staiger, H.; den Outer, P. N.; Bais, A. F.; Feister, U.; Johnsen, B. eta Vuilleumier, L.; (2008): *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 2.493-2.508.

Stevenson, R. (1999): *Chem. Br.*, **35**, 22-24.

Stimpfle, R. M.; Cohen, R. C.; Bonne, G. P.; Voss, P. B.; Perkins, K. K.; Koch, L. C.; Anderson, J. G.; Salawitch, R. J.; Lloyd, S. A.; Gao, R. S.; Del Negro, L. A.; Keim, E. R. eta Bui, T. P. (1999): *J. Geophys. Res.*, **104**, 26.705-26.714.

Tanskanen, A. eta Manninen, T. (2007): *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 2.759-2.764.

Theys, N.; Van Roozendael, M.; Hendrick, F.; Yang, X.; De Smedt, I.; Richter, A.; Begoin, M.; Errera, Q.; Johnston, P. V.; Kreher, K. eta De Maziere, M. (2011): *Atmos. Chem. Phys*., **11**, 1.791-1.811.

UNEP, United Nations Environmental Programme (2002): *Perspectivas del Medio Ambiente Mundial 2002. GEO-3*, Editoreak: Robert Clarke, Robert Lamb eta Dilys Roe Ward, <www.unep.org/geo3>.

UNEP, United Nations Environmental Programme (2009): *Manual del Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la capa de ozono*, 8. ed., Secretaría del Ozono, Nairobi (Kenya).

Wallington, T. J. eta Nielsen, O. J. (1999): "Atmospheric degradation of antropogenic molecules", in P. Boule (ed.), *Handbook of Environmental Chemistry,* 2. bol., Issue Pt, L, Springer, Berlin, 63-69.

Wamsley, P. R.; Elkins, J. W.; Fahey, D. W.; Dutton, G. S.; Volk, C. M.; Myers, R. C.; Montzka, S. A.; Butler, J. H.; Clarke, A. D.; Fraser, P. J.; Steele, L. P.; Lucarelli, M. P.; Atlas, E. L.; Schauffler, S. M.; Blake, D. R.; Rowland, F. S.; Sturges, W. T.; Lee, J. M.; Prenkett, S. A.; Engel, A.; Stimpfle, R. M.; Chan, K. R.; Weisenstein, D. K.; Ko, M. K. W. eta Salawitch, R. J. (1998): *J. Geophys. Res.*, **103**, 1.513-1.526.

Witttrock F. (2001): "A global strategy for atmospheric interdisciplinary research in the European research area, AIRES in ERA", Air Pollution Research Report No 76. European Commission, Directorate-General for Research, European Communities, Luxenburgo.

WMO, World Meteorological Organization (1985): *Atmospheric Ozone 1985*, 1. bol,. Report 16, WMO, Geneva.

WMO, World Meteorological Organization (1995): *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994,* Report 37, WMO Global Ozone Research and Monitoring Project, Geneva.

WMO, World Meteorological Organization (1999): *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998,* Informe 44, WMO/UN, Environ. Prog. (Nazio Batuen Ingurugiro Programa), Geneva.

WMO, World Meteorological Organization (2007): *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006*, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 50, World Meteorological Organization, WMO, Geneva.

WMO, World Meteorological Organization (2011): *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010*, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 52, World Meteorological Organization, WMO, Geneva.

Zander, R.; Mahieu, E.; Gunson, M. R.; Abrams, M. C.; Chang, A. Y.; Abbas, M.; Aellig, C.; Engel, A.; Goldman, A.; Irion, F. W.; Kämpfer, N.; Michelsen, H. A.; Newchurch, M. J.; Rinsland, C. P.; Salawitch, R. J.; Stiller G. P. eta Toon, G. C. (1996): *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 2.357-2.360.

Zondlo, M. A.; Barone,S. B. eta Tolbert, M. A. (1998): *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5.735-5.748.

Zondlo, M. A.; Hudson, P. K.; Prenni, A. J. eta Tolbert, M. A. (2000): *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **51**, 473-499.

# 9. Hidrosferako kimika: sarrera

## *9.1. SARRERA*

1. kapituluan, Lurra planetaren deskripzioan, jadanik adierazi ziren hidrosferaren ezaugarri batzuk, izen hori Lurrean urak aurkezten dituen forma desberdinei aplikatzen zaien termino kolektiboa izanik. Uraren garrantzia begien bistakoa da, zeren eta bizia inguru horretan hazi eta eboluzionatu baitzen, eta bertan sostengatzen baita, eta bizia erregulatzen duten prozesu biologikoak disoluzio akuosoan gertatzen baitira, eta ura baita elikagaien (erreaktiboen) eta azpiproduktuen (eskrezioen) garraiobidea. Pentsatu egin behar da giza gorputzaren % 70 ura dela, ehuneko hori beste animalia eta landareetan handiagoa izanik, haietako batzuetan % 90 gaindi daitekeelarik. Ura garraiobide gisan aritzen da; horrela, urak disolbatzen ditu osagai mineralak, itsasoraino garraiatuz; lurrak eta arrokak arrastatzen ditu, jatorriko gunetik toki urrunetan depositatuz; konposatu atmosferiko gaseosoak disolbatzen ditu, eta, jalkitze hezeen bidez, lurrean edo itsasoan depositatzen ditu; elikagaiak daramatza zuztarretan zehar lurzorutik landareetara; eta, materia-garraio hauez gain, energia ere garraiatzen du: ozeanoetako urak absorbatutako eguzkiko energia —baporizazioko bero sorraren forman— euriekin lurrera itzultzen da.

Beste aldetik, gizakiaren eskura egon den uraren kantitateak eta kalitateak markatu egin du, ez bakarrik gizabanakoaren ongizatea, baizik eta eragina ere izan du zibilizazioen garapenetan eta gainbeheretan. Gizakia herrixkatan finkatu zenetik, edateko urarekin arazoak izan ditu, iraizkinekin —bereak edo bere animalienak— kontaminatuz. Uraren kontaminazio biologikoa, eta bertan sortutako eritasunak, hala nola paludismoa eta gaixotasun tifoideoak, milioika hildakoen erantzule izan dira. Nahiz eta pentsa daitekeen alde hauek garrantzi gabekoak direla gaur egun, ez da horrela inondik inora, Nazio Batuek giza garapenaren gainean berriki eginiko txosten batetik ondorioztatzen den moduan, non adierazten baita ezen, urtero, ur kontaminatuek herrialde azpigaratuetan ia 2.000 milioi diarrea kasu eragiten dituztela, eta horien ondorioz 5 milioi hildako eragin, horietatik 3 milioi haur. Pentsa zitekeen arazo horrek guztiorrek ez dituela ukitzen Mendebaldeko herrialde aberatsak, baina orduan ere oker pentsatuko litzateke. Ingurumenaren Babeserako Agentziaren arabera, AEBko 53 milioi biztanletik gora txorrotako ur korronte kontaminatua edaten dute, kontaminazioa metal astunak, bakterio fekalak

edo substantzia kimikoak izanik. Hiri handiek, hala nola New York, neurriak hartu behar izan dituzte haien ur-horniduraren sareko hodieriatik bakterioak eta parasitoak eliminatzeko, esaterako *Cryptosporidium*a, hesteetako arazo larriak eragiten dituena eta 1993an, Milwaukee-n, Estatu Batuetako historia hurbilean epidemia hidriko handienaren kausa izan zena, 400.000 biztanle erasanez, eta 69 hildako eraginez. Gainera, beste problema batzuk daude uraren horniduraren kantitatetik eta kalitatetik eratorriak, gaur egun kontaminazio biologikoa baino are kezkagarriagoak direnak. Horien artean sartzen dira: uraren kontsumoaren gehikuntza, populazioaren gehikuntzaren ondorioa; ur gezaren kontaminazioa, hornidura-iturrietan egiten diren hondakin ezegokien deskargengatikoa; eta basa-biziaren suntsipena, uren kontaminazioagatikoa. Giza jarduerek (industria, garraioa, elikadura...) garapenean hain maila altuetara iritsi dira ezen eragina dutela ez soilik ziklo kimikoetan eta hidrologikoetan, bai tokikoak eta bai eskualdekoak, baizik eta baita ere ziklo kimiko globaletan (gogoratu ozono-zuloa eta berotegi-efektua, jarduera antropogenikoek eragindakoak). Uraren kantitatearen eta kalitatearen gaineko kezkari beste hirugarren faktore bat gehitu behar zaio. Intsektuak alde batera utzita, espezie guztien % 65 baino gehiago ozeanoetan bizi da. Baliabide akuatikoen kontserbazioa ezin da lortu inguru akuosoan eragin antropogenikoak ekidinez, baizik eta Kimika Akuatikoaren ezagumendu egoki baten bidez, gai izango dena erantzuteko W. Stumm-ek eta J. J. Morgan-ek egiten dituzten era honetako galderei: Zein mailataraino dira gai ozeanoak hondakinak absorbatzeko, ondorio kaltegarririk gabe? Ozeanoen fertilitatea hobetu egin daiteke? Nola birlortu daiteke balantze ekologikoa aktibitate fotosintetikoen eta errespiratorioen artean, elikagaietan aberastutako —baina kontaminatutako— uretan? (Stumm eta Morgan, 1996). Testuinguru horretan ozeanoak ezezagunak dira, eta, klimaren kontrolatzaile moduan jarduteaz gain —$CO_2$-ak eragindako berotegi-efektuaren indargetzaile gisan—, haien kimika hasi berritan dago.

Gobernuek eta, or har, humanitateak, kontzientzia har dezaten ezen ozea-noen osasuna eta haien baliabideen erabilera arrazoizkoa eta jasangarria funtsezkoak direla planetaren etorkizunerako, NBEk deklaratu zuen 1998a «Ozeanoen Nazioarteko Urtea». NBEk jarduera hau beharrezkoa ikusi zuen zeren eta:

*i*) Planetaren gaur eguneko populazioaren % 60, kosta batetik 60 km baino distantzia laburrago batera bizi da.

*ii*) Arrantza-guneen % 70 gainustiatuta dago.

*iii*) Arrantza-industrian tresna eta aparailu ezegokiak erabiltzeak zera dakar, urtero 27 milioi tona xahutzea, haztegi-eskualde zabalak suntsitzea eta espezie pelagiko ugariren heriotza.

*iv*) Narriadura halakoa da non, Artikoko mortsa edo narbala bezalako espezieak kontaminazioaren ondorioak pairatzen hasiak baitira, eta haien ehizatik bizi diren populazioetan, hala nola Baffin uharteko inuiten artean, Munduko Osasun Erakundeak onartutakoak baino merkurio-maila altuagoak agertzen baitira.

Ondoko hauek itsasoetako puntu beltzak dira, kontaminatzaile desberdinek itsasoetan eragindako degradazioaren adibide-laburpena:

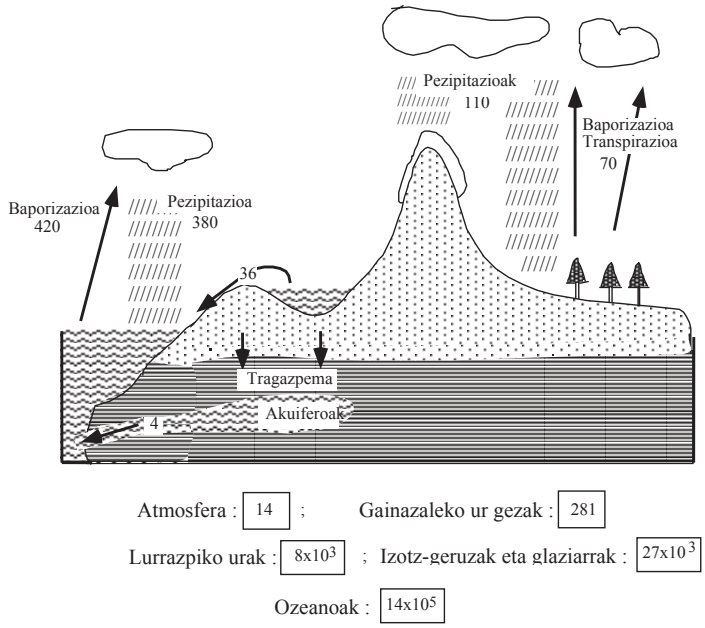
- Kontaminazio nuklearra: Irlandako itsasoa, Ipar Atlantikoan; Hego Pazifikoan, (AEBko, Frantziako eta Bretainia Handiko saio nuklearrak); Kara Itsasoa eta Zembla Berria irla, Artikoan (Errusiako iparraldean).
- Petrolioak eragindako kontaminazioa: Mediterraneo itsasoa, Persiar golkoa, Itsaso Gorria, Barents itsasoa, Iparraldeko Itsasoa eta Itsaso Beltza.
- Kontaminazio industriala: Itsaso Baltikoa, Mediterraneo itsasoa, Iparraldeko Itsasoa, San Lorentzo ibaiaren golkoa eta ibai estatubatuarren bokaleak, batez ere Behe Kaliforniakoak.
- Arrantzaren gainustiaketa: Iparraldeko Itsasoa, Mediterraneo itsasoa, Labradorreko kostaldeak, Txinako, Errusiako eta Pazifikoko irla asiarretako kostaldea eta itsasoak.

Atmosferaren azterketan egin zen moduan, non Troposferako Kimika eta Estratosferako Kimika desberdindu baitziren, uraren kokapenak, lurrean (bai gainazalaren gainean, bai azpian) edo itsasoetan, usadio desberdinak eragiten ditu, eta, hein batean, kimika desberdinak, kontaminatzaile desberdinen presentziak erasota edo baldintzatuta.

Atmosferaren azterketa egiterakoan egindako garapenarekin paraleloan, hidrosferaren azterketan deskribatuko dira, lehendabizi, haren ezaugarriak eta ur gezen eta gazien arteko erlazioak. Gero, prozesu kimiko esanguratsuenen azterketa egitera pasatuko da, adieraziz, beharrezko denean, inguru ozeanikoen eta ur gezatako inguruen arteko desberdintasunak. Mundu akuatikoan bizi diren izakien bizi-prozesuek eragiten dute —zuzentzen ez badute— prozesu kimikoen gainean, baldintza naturaletan, eta horregatik, hein batean behintzat, haien ikerketak ez du zentzurik baldintza abiotikoetan. Geroago, kontaminatzaile desberdinen eta haien iturrien deskripzioa egingo da, eta uretako prozesuetan dituzten eraginen deskripzioa ere. Azterketa hau burutuko da kontaminatzaile jakin batzuen presentziagatik eratorritako kimikarekin.

## *9.2. HIDROSFERA: ZIKLO HIDROLOGIKOA*

Jadanik 1. kapituluan adierazi zen moduan, ozeanoek, ibaiek, lakuek, lurrazpiko urek, glaziarrek... osatzen dute hidrosfera, planetaren ur likidoaren eta solidoaren forma guztiak, beren artean, eta atmosferako forma gaseosoan eta likidoan dagoen urarekin, oreka dinamikoan daudenak, ziklo hidrologikoa deitzen dena eratuz, eskematikoki 9.1. irudian ematen dena.




**9.1. irudia. Ziklo hidrologikoa eta haren inguru desberdinetako ur kopuruak. Fluxuak, $10^6$ Tg · urte$^{-1}$-etan adierazi dira, eta kopuruak, $10^6$ Tg-tan.**

(7.1) ekuazioaren arabera, ur molekulen batez besteko egonaldi-denbora, atmosferan, hau izango da:

$$t_r\,(H_2O, \text{atmosfera}) = \frac{14\times10^6\ \text{Tg}}{(420+70)\times10^6\ \text{Tg}\cdot\text{urte}^{-1}} \approx 10\ \text{egun};$$

ur gezez osatutako inguruetan:

$$t_r\,(H_2O, \text{geza}) = \frac{(8\times10^3+281)\times10^6\ \text{Tg}}{(4+36+70)\times10^6\ \text{Tg}\cdot\text{urte}^{-1}} \approx 75\ \text{urte};$$

eta ozeanoetan:

$$t_r\,(H_2O, \text{ozeanoak}) = \frac{1{,}4\times10^6\times10^6\ \text{Tg}}{420\times10^6\ \text{Tg}\cdot\text{urte}^{-1}} \approx 3300\ \text{urte}$$

Antartikako izotz-geruzen dinamika oraindik geldoagoa da, eta horregatik milurtekoetan gertatutako aldaketa atmosferikoen lekuko fidagarriak dira. Testuinguru horretan, interesgarria da ohartaraztea ezen akuifero sakonetan egonaldi-denbora 32.000 urtetaraino irits daitekeela (Hernández, 2002).

Ozeanoak dira, alde handiz, ur-erreserba handienak dituzten ingurugiroko konpartimentuak, 9.1. taulan ematen diren ezaugarriekin.

**9.1. taula. Ur-erreserbak ozeanoetan [a].**

| Ozeanoa | Azalera, milioi $km^2$ | Sakonera maximoa, m | Batez beseko sakonera, m | Bolumena, milioi $km^3$ |
|---|---|---|---|---|
| Atlantikoa | 82,44 | 8.380 | 3.330 | 274,525 |
| Pazifikoa | 165,25 | 11.034 | 4.280 | 707,27 |
| Indiakoa | 73,44 | 7.450 | 3.890 | 285,68 |
| Artikoa | 14,01 | 5.502 | 988 | 13,84 |

[a] (Hernández, 2002)

Planetan dauden ur kopuruak egundokoak dira, baina, 9.1. irudian eman diren zenbakietatik ondorioztatzen den moduan, % 3 baino gutxiago dago ur gezaren forman, eta soilik % 0,6 dago ur freskoaren forman, gizakiaren erabilera zuzenerako forma egokian. Are gehiago, azken horren banaketa ez da uniformea ez denboran ez espazioan. Izan ere, baldin eta $40 \times 10^6$ Tg/urte horiek osotoro baliatuko baziren —kontinenteen gainera erortzen diren prezipitazioak ken kontinenteen gainetik gertatzen diren baporizazioak—, planetako biztanle bakoitzak 7.000 t urteko baliatu ahal izango zituen, baina kantitate horren % 9 baino ez da profitatzen. 9.2. taulan adierazten dira kontinente bakoitzak hartutako baliabide hipotetiko horiek eta egiten diren haien aprobetxamendua. Taulan adierazten dira, halaber, oinarrizko erabilerak, eta zenbait nazioren adibideak ematen dira, zeintzuetan uraren hornidurak kezkagarriak diren.

**9.2. taula. Baliabideak eta munduko ur-kontsumoa[a].**

| Kontinentea, Nazioa | Baliabideak, guztira, Tg | Baliabideak per capita, t-tan | Erlazioa (%) kontsumoa/ baliabideak | Erabilerak (%) Industria, | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Etxean | Energia | Nekaz. |
| Afrika | 4.148 | 6.460 | 9 | 7 | 5 | 88 |
| Ipar Amerika[b] | 6.945 | 16.260 | 10 | 9 | 42 | 49 |
| Hego Amerika | 10.377 | 34.960 | 1 | 18 | 23 | 59 |
| Asia | 10.485 | 3.370 | 16 | 6 | 8 | 86 |
| Europa[c] | 2.321 | 4.660 | 16 | 13 | 54 | 33 |
| Ozeania | 2.011 | 75.960 | 1 | 64 | 2 | 34 |
| Mundukoa | 40.673 | 7.690 | 9 | 8 | 23 | 69 |
| Peru | 40 | 1.790 | 16 | 19 | 9 | 72 |
| Txina | 2.800 | 2.470 | 19 | 6 | 7 | 87 |
| Mexiko | 357 | 4.030 | 22 | 6 | 8 | 86 |
| Polonia | 49 | 1.290 | 37 | 16 | 60 | 24 |

[a] (WRI, 1993); [b]Erdialdeko Amerika sartuta; [c]Antzinako SESB kenduta.

Izatez, baliabide hidrikoen gainean egiten den presioa da haien degradazio gero eta handiagoaren arrazoia, zeren, nahiz eta hidrosfera osoa (salbu eta Industria Iraultzaren aurretik formatutako izotz artikoak) kontaminatuta egon —erregai fosilen erabileran oinarritutako aktibitate teknologikoengatik—, ur gezak ez baitaude oraindik oso kontaminatuta («ur kontaminatu» zentzu honetan ulertu behar da, urok ezin daitezke erabili hainbat giza erabileratan edo/eta urok, ur horietakoak propioak diren floraren eta faunaren espezieen dentsitate arrazoizko bati ez eusteko modukoak dira). Presio horrek —beste arrazoi batzuen artean, populazio hazkorraren elikagaien eskariak bultzatuta— ureztatze berriak egitera derrigortzen du, eta horrek hezeguneak desagertzera eta gainazaletik hurbileko akuiferoen maila freatikoen beherapenera darama, eta, ordainean, hondar-uren kopuru handiagoetara (kontaminazio handiagoa).

### *9.3. URAREN PROPIETATE FISIKO-KIMIKOAK*

Sistema akuatikoen propietateak, hein handi batean, uraren propietate apartekoek determinatuta datoz. Urak egituratze-maila altua dauka, hidrogeno-loturek eraginda, hots, ondoko bi hauen arteko asoziazio espezifikoak: alde batetik, ur molekula baten hidrogeno atomo bat eta, bestetik, alboko beste ur molekula baten oxigeno atomoaren bi elektroi-bikote lotugabeetako bat. Hidrogeno-loturaren energia ur likidoan 5 kJ · $mol^{-1}$ eta 20 kJ · $mol^{-1}$ artean dago, eta energia hori beste interakzio molekularren energia baino askoz handiagoa da, nahiz eta interakzio horiek, uraren kasurako ere, handiak izan, molekula polarren arteko dipolo-dipolo interakzioak direla-eta ($\mu$ = 1,86 D). Interakzio molekular bortitzak kohesio oso handian mamitzen dira, eta hori islatzen da bai fusio- eta baporizazio-beroen balioetan, oso altuak direnak, ohiz kanpokoak ($\Delta H_f$ = 6,01 kJ · $mol^{-1}$; $\Delta H_v$ = 40,66 kJ · $mol^{-1}$); bai bero-ahalmenaren balioan ($c_p$ = 72,59 J $K^{-1}$ $mol^{-1}$); bai fusio- eta irakite-tenperaturetan ($T_f$ = 273,15 K, $T_b$ = 373,15 K, biak 1 atm-ean). Anomaloa da, halaber, $V - T$ aldaketa. Izotza funditzen denean, egitura kristalinoa konformatzen zuten hidrogeno-loturen parte bat apurtu egiten da, eta masa likido ez-kristalinoak betetzen duen bolumena jatorriko masa kristalinoak betetzen zuena baino txikiagoa da. Horrek esan nahi du ur likidoaren dentsitatea handiagoa dela forma solidoarena baino, tenperatura berean. Sistemari gero eta energia termiko gehiago ematen zaionean, hidrogeno-lotura gehiago hausten dira, eta ur likidoaren dentsitatea gero eta handiagoa bilakatzen da. Hala ere, energia termikoaren gehikuntzak zera eragiten du, mugimendu bibrazionalak areagotzea, eta horrek molekulak kokatzeko behar den espazioa emendatzea eskatzen du. Elkarren kontrako bi efektu horiek zera erakartzen dute, urak 4 °C-an bere dentsitate maximora iristea. Tenperatura altuagoetan, efektu bibrazionalek efektu estrukturalak

gainditzen dituzte, eta uraren dentsitatea gutxitu egiten da tenperatura gora doan heinean, espero zitekeen moduan. Uraren konstante dielektrikoa ere berezia da, likido guztien artean handiena baita, ondoko balioekin: $\varepsilon_{0\,°C} = 78{,}54$ eta $\varepsilon_{25\,°C} = 88$.

Aparteko propietate horietatik ondorioztatzen diren propietateak esaldi bakar batean laburbil daitezke: ura inguru berebizikoa da biziaren babeserako, edo, beharbada, jadanik aurretik adierazi zen moduan, bizia inguru akuatikoaren ondorio bat da. Dentsitateak tenperaturarekin duen aldaketa apartekoak, tenperaturen estratifikazio bat sortzeaz gain —ur gezatako sistemen aktibitate biologikoa erregulatzen duena, eta beherago tratatuko dena—, ondoko ondorio hauek ere baditu. Negua hurbiltzen doan heinean, sistema akuatikoen tenperaturak gutxituz doaz, 4 °C-raino iritsiz. Baldin kanpoko tenperaturak baxatzen segitzen badu, beste horrenbeste egingo du uraren gainazaleko tenperaturak, eta ur hori ez da nahastuko dentsoagoak diren geruza sakonekin. Gainazaleko tenperatura 0 °C-ra iristen denean, izotza formatuko da, fusioaren bero sorra askatuz, eta bero horrek ur sakonak berotu egingo ditu. Behin izotzak sistemaren gainazala estaltzen duenean, izotz-maindireak geruza isolatzaile moduan arituko da, atmosferarainoko izotz peko uren bero-galera eragotziz. Zenbat eta lodiagoa izan izotz-geruza, orduan eta txikiagoa izango da uraren solidifikazio-tasa, eta, sistema akuatikoa ez baldin bada sakonera gutxikoa edo/eta kanpo-tenperatura ez baldin bada urte osoan zehar 0 °C-tik beherakoa, ura ez da guztiz izoztuko, eta bizi akuatikoa izotz-geruzaren pean jarraituko du.

Uraren bero-ahalmen handiari buruz hitz eginez, zera esan daiteke: propietate horretatik ateratzen den ondorioa hau dela, bero-kantitate oso handia behar dela ur-masa batean tenperatura-aldaketa behagarria gerta dadin, edo, alderantziz, ur-masa batek eragin egonkortzailea egiten duela haren eskualde geografikoan: udan lurrak ematen duen beroa xurgatuz eta neguan lurrari beroa emanez. Are gehiago, propietate honek saihestu egiten ditu bat-bateko tenperatura-aldaketak ur-masa handietan, horrela uretako organismoak bat-bateko aldaketek eragindako kommozioetatik babestuz. Are gehiago, bizi-organismoen erreakzio zelularrak bortizki exotermikoak dira, eta urak askatutako beroa absorba dezake, baina horregatik uraren tenperatura ez da era behagarrian igotzen.

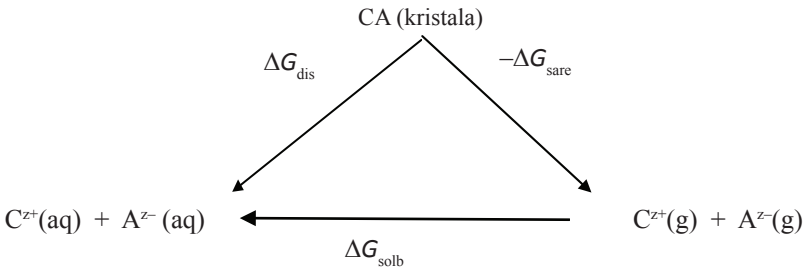
Baporizazio-beroaren balio altuak lagundu egiten du energia-kantitate handiak atmosferaren eta hidrosferaren artean transferitzen, aldi bereko gehiegizko masa-garraiorik gabe. Kanpo-energiaren iturriak, bereziki eguzkiko energia, animalia baten edo landare baten tenperatura igoarazten duenean, horiek ur-kantitate txiki bat baporatuko dute (perspirazioa edo transpirazioa, hurrenez hurren) beren tenperaturak jaisteko.

Uraren bai konstante dielektriko altuak eta bai izaera polarrak konposatu ionikoak disolbatzeko ahalmen handia ematen diote, zeren haien sare-energia konpentsatu egiten baita ioien solbatazio-energiarekin[13].

## *9.4. SISTEMA AKUATIKOEN PROPIETATE FISIKO-KIMIKOAK*

Nahiz eta sistema akuatikoen propietateak, hein handi batean, uraren propietateen menpean egon, azken hori ez da purua (zentzu kimikoan), baizik eta, ziklo hidrologikotik ondorioztatzen denez, lurretik eta itsasotik atmosferara baporatu egiten da. Atmosferan daude, bere osagai naturalez gain, kontaminatzaile primarioak,

13. Kristal ioniko baten disoluzio-prozesuaren energetika era honetan irudika daiteke:




non $\Delta G_{dis} = -\Delta G_{sare} + \Delta G_{solb}$ baita, eta $\Delta G_{dis}$ = disoluzioko energia askea, $\Delta G_{sare}$ = energia aske erretikularra edo sarearen energia askea, eta $\Delta G_{solb}$ = solbatazioko energia askea. Sarearen energia askea honela dator:

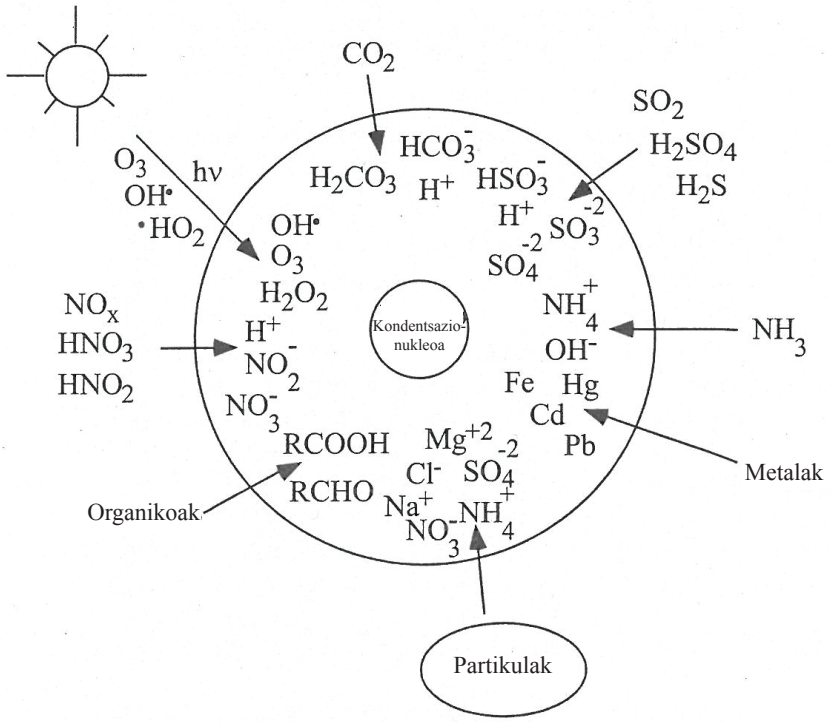
$$\Delta G_{\text{sare}} = N_{\text{A}} M \frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 (r_+ + r_-)}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

non $M$, Madelung-en konstantea baita —egitura kristalinoa definitzen duena—; $r_+$ eta $r_-$, katioiaren eta anioiaren erradioak, $z_+$ eta $z_-$, haien kargak dira, hurrenez hurren; eta $n$, energiaren kontribuzio aldaratzailearen funtzioan, distantziarekiko, $r$-rekiko, agertzen den esponentea ($E_{\text{aldar}}$ μ $r^{-n}$ ), $\Delta G_{solb}$-en, katioiaren eta anioiaren solbatazio-energiak barneratzen dira, eta hori, orokorrean, eta karga $z_i$ denean eta erradioa $r_i$ denean, honela dator adierazita:

$$\Delta G_{\text{solv,i}} = a - b\, N_{\text{A}} \frac{z_i e \mu}{4\pi\epsilon_0 (r_i + r_d)^2} - N_{\text{A}} \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 (r_i + 2r_d)}\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$$

Ikusten denez, hiru kontribuzio daude. Lehen batugaia, hidrogeno-loturen suntsipen-energia da, ur molekulak sare tetraedrikotik bereizten direnean eta ioiaren solbatazio-esferara egokitzen direnean; bigarren batugaiak ioi-disolbatzaile interakzioen berri ematen du, hau da, ioi-dipolo interakzio coulombdarrak, non b, solbatazio-geruzan ioia inguratzen duen disolbatzailearen molekula kopurua baita, eta μ, $r_d$ erradioa duen disolbatzailearen momentu dipolarra; hirugarrenak, ioi-ioi elkarrakzioak definitzen ditu. Goiko adierazpide horretan beha daitekeen moduan, solbatazio-energia handiagotu egiten da ioien kargekin eta tamaina txikiagoekin, eta disolbatzailearen momentu dipolarrarekin eta konstante dielektrikoarekin. Bai $\Delta G_{sare}$ eta bai $\Delta G_{solb}$, biak magnitude handiak dira, ehunka kJ $mol^{-1}$-ekoak, nahiz eta bien baturaren emaitza zerotik hurbil egon (batzuetan positiboa, beste batzuetan negatiboa), eta horrek egiten du disolbagarritasun-orekaren konstanteak ($\Delta G°_{dis} = -RT \ln K_{ps}$) balio arbuiagarriak ez izatea, eta, ondorioz, konposatu ioniko askoren disolbagarritasunak nabariak izatea.

bai jatorri naturalekoak eta bai jatorri antropogenikokoak, eta, gogoratuz atmosfera inguru oxidatzailea dela, errekuntzaren azpiproduktuak ere, hala nola $HNO_3$-a eta $H_2SO_4$-a. Halaber, jatorri desberdineko partikulak esekita topa daitezke: lurretik haizeak jasotako hautsak, bolkanoen erupzioak, itsasoko bitsak... Esekita dauden partikulak uraren kondentsazio-gune gisan aritzen dira, airea haren baporeaz saturatua dagoenean. Eratu diren hodeiek aire-bolumen itzela prozesatzen dute, zeren distantzia handietara mugitzen baitira, gas- eta partikula-kantitate handiak absorbatuz. Halaber, lainoak lurzoruaren hurbileko aire-masetan formatzen dira, eta haien tantek gainazaletik hurbilean dauden kontaminatzaileen kolektore oso eraginkorrak dira, 6. kapituluan adierazi zen moduan. 9.2. irudian ematen dira, eskematikoki, atmosferako euri-tantek dituzten interakzioak haietan presente egon daitezkeen espezie ionikoekin, metalak aipatu gabe.




**9.2. irudia. Euri-tantaren eta atmosferaren arteko interakzioak, eta tantan presente dauden espezieak. Egokitua (Stumm eta Morgan, 1996).**

Anioien eta katioien kontzentrazio totalak euri-tantetan handikiro aldatzen dira, balioak 20 μM eta 500 μM artean egonik, eta pH azidoa ere aldakorra da, 3,5 eta 6 artean. Lurzoruaren gainean jariatzen den urak espezie disolbagarriak disolbatzen ditu, haren izaera azidoak azeleraturiko prozesu batean. §7.3an karbonoaren zikloaz aritzerakoan adierazi zen moduan, $CO_2$-aren soberakin bat dago, hustubide ezagunik

ez duena. C-aren atmosfera-lurzoru transferentzian, euriak paper garrantzitsua betetzen du, zeren eta aerosol karbonazeoak arrastatzen baititu, disolbatzen eta ionizatzen (ikus 9.2. irudia), eta, jalkitze hezearen bidezko prozesuetan, atmosferako $CO_2$-a lurzorura transferitzen du; gainera, DKOa, disolbatutako karbono organikoa, garraiatzen du. DKO horrek ehunka konposatu desberdin barneratzen ditu, oraindik ongi karakterizatu gabeak (Muller *et al.,* 2008); konposatu horien artean, substantzia sinpleak daude —hala nola karbohidratoak, gantz-azidoak, alkanoak— eta substantzia polimeriko konplexuak, 0,45 μm-ko iragazkiak pasatzen dituztenak, baina aerosolek pasatzen ez dituztenak. Euriek karbonoaren zikloan era esanguratsu batean parte hartzen dute, eta 0,43 Pg C/urte-tan estimatzen da gainazaletara transferitzen duten DKOa; eta horri gehitzen bazaizkio disolbatuta daramatzan karbono ez-organikoaren 0,08 Pg C/urte-ak, lortuko da hustubide ezezagunaren herena, gutxi gorabehera.

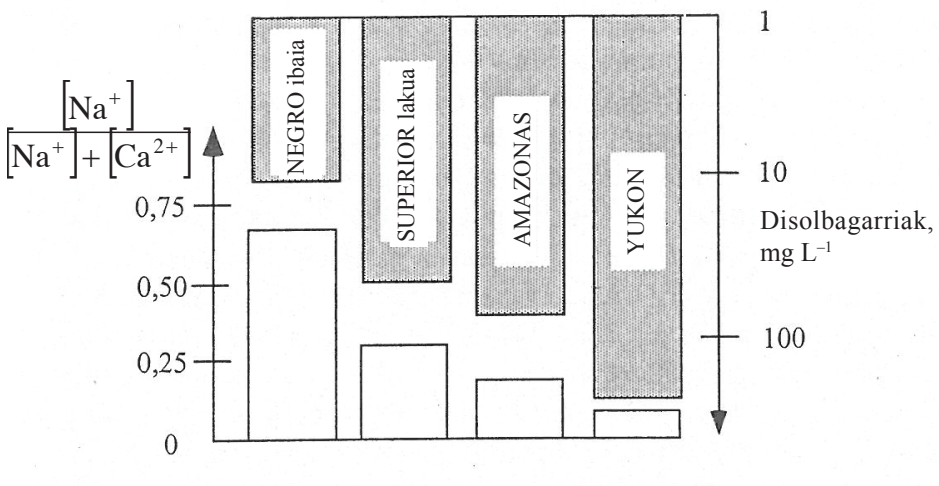
Bere garaian aipatu zen moduan, itsasoko bitsa eratzen duten tanta txikiak oso bizkor baporatzen dira, eta airean partikulak uzten dituzte, batez ere gatzaren osagaiez konposatuta: $Cl^-$ eta $Na^+$ ioiak. Partikula horiek lurzoruan jalkitzen dira, era hezean edo sikuan, eta ibaietako uretako osagai disolbagarrien iturrietako bat dira. Ekai disolbagarrien beste iturria, ibaiek korritzen dituzten lur eremuak dira. Lur-eremua nolakoa izan, halakoak izango dira disolbatutako materialaren kantitatea eta kalitatea. 9.3. taulan ematen dira ioi ugarienen itsasorainoko urteko fluxuak, itsasoko bitsen kontribuzioarekin batera. Halaber, taulan ematen dira ioien batez besteko kontzentrazioak bai ur gezatan eta bai itsasoko uretan.

**9.3. taula. Ur gezetatik itsasorainoko ioien fluxuak eta ioien kontzentrazioak sistema akuatikoetan.**

| Ioia | Fluxua, urteko, $(t \cdot urte^{-1}) \times 10^{-7}$ | | Kontzentrazioa, $g \cdot m^{-3}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | Itsasoko bitsak | Ibaien fluxua | Ibaiak | Itsasoa |
| $Na^+$ | 73 | 210 | 6,3 | 10.770 |
| $K^+$ | 11 | 74 | 2,3 | 399 |
| $Mg^{2+}$ | 10 | 133 | 4,1 | 1.290 |
| $Ca^{2+}$ | 3,3 | 490 | 15 | 412 |
| $Cl^-$ | 140 | 25 | 7,8 | 19.354 |
| $SO_4^{2-}$ | 22 | 37 | 11 | 2.712 |

Taulako balioak batez besteko balioak dira, ur gezatako eta itsasoetako sistemen artean desberdintasunak nabariak izanik, zeren, lehenetan pH-a 1,5 eta 11 artean alda daitekeen arren, ozeanoetakoa soilik 7,5 eta 8,3 artean aldatzen baita, eta marjina hori kasu gehienetan are gehiago murrizten da, 7,8 eta 8,2 tarteraino. Gauza bera gertatzen da produktu disolbagarriekin, zeintzuek ur gezatako sistemetan aldatu egiten baitira ez soilik kantitatean baizik eta kalitatean ere. Ibaietan, baldin salinitatearen kontribuzio nagusiak prezipitazioak badira (prezipitazioetan ioi

nagusiak itsasoko gatzetatik datoz, atmosferan itsasoko bitsen bidez birziklatuak), produktu disolbagarrien kopurua txikia da, 10 mg $L^{-1}$ ingurukoa, eta $\frac{[Na^+]}{[Na^+]+[Ca^{2+}]}$ erlazioaren balioa unitatera hurbil daiteke; bestalde, salinitatearen kontribuzio nagusia lurzoruan disolbagarriak diren espezieak badira, ibaietan dagoen produktu disolbagarrien kopurua 100 eta 1.000 mg $L^{-1}$ artean egon daiteke, eta $\frac{[Na^+]}{[Na^+]+[Ca^{2+}]}$ erlazioa 0,1-0,2 balioetaraino jaitsi daiteke. Jokamolde hori 9.3. irudian ematen da ur gezez osatutako 4 sistema ezanguratsurentzat. Testuinguru horretan, eta $Cl^-$-a itsasoko uraren osagai nagusia dela kontuan hartuta, eta lurzoruetan eta emisio antropogenikoetan urria ohi dela kontuan hartuta, ondoko erlazioak, $\frac{([X]/[Cl^-])_{euria}}{([X]/[Cl^-])_{itsasoa}}$, iturri ez-itsastarretatik datorren X elementuaren kantitatearen ideia bat ematen du.




**9.3. irudia. Salinitatearen eta salinitatean prezipitazioek duten kontribuzioaren arteko erlazio alderantzizkoaren ilustrazioa, ur gezatako sistema esanguratsuetan.**

Itsasoko uretan, osagai nagusien konposizioa konstantea da, horrela, haietariko baten konposizioa jakinda, beste edozeinena ondorioztatu egin daiteke. Itsasoko uren pH-aren eta salinitatearen konstantetasunak oszilazio nabarmenik gabeko ingurumen bat sortzen du, bizi-prozesuen garapenerako oso aproposa. Itsasoko uren elementuen arteko erlazioen iraunkortasunak hurrengo atalean tratatuko den kontzeptuaren sarrera egitera eraman du.

### *9.5. SALINITATEA*

Honela definitzen da: 1 kg itsas uretan disolbaturiko material inorganikoaren masa, gramotan. Salinitatearen hasierako ebaluazioak, itsas uraren lehortzeraino baporatuz geratzen den hondarraren pisaketaz egindakoa, ez zuen emaitza errepikagarririk ematen (gatz batzuen kristalizazio-uren kausaz), eta horregatik geroago haren determinazioa haluroen balorazioaz egin zen, zilar nitratoa erabilita. Kontuan izanda ezen $Cl^-$-a dela proportzio handienean dagoen haluroa, «klorizitate» terminoa landu zen itsas ur baten haluroak adierazteko. Horrela, klorizitatea honela definitu zen: 328,5233 g itsas ur baten haluroak prezipitatzeko behar den Ag-kantitatea. Klorizitatea ‰-tan adierazten da, eta salinitatearekin, hau ere ‰-tan adierazita, ondoko adierazpenaren bidez erlazionatzen da:

$$S(‰) = 1{,}80655\ Cl\ (‰)$$

Gaur egun salinitatearen determinazioa konduktimetriaz egiten da, horrek, beste abantaila batzuen artean, zera ahalbidetzen baitu, neurriak *in situ* egitea, zeren zelula nahi den sakoneraraino sar baitaiteke. Konduktibitate-tenperatura-salinitate erlazioak ematen dituzten ongi egiaztatutako taulak daude.

Ozeano irekien salinitatea ‰ 33tik ‰ 37 artean aldatzen da, eta baporizazioaren eta prezipitazioaren arteko balantzeak erregulatuta dator. Balio minimoak poloetatik hurbil (baporizazio ia nuluagatik) eta ekuatoretik hurbil (prezipitazio ugariagatik) ematen dira, eta balio maximoak, aldiz, 20 graduko latitudeetatik hurbilean ematen dira, non baporizazioak prezipitazioak gainditzen baititu. Baporizazio bortitza duten eskualdeko itsasoetan salinitatea altua da: Mediterraneoa (‰ 38-39), Itsaso Gorria (‰ 40-41). Salinitatea nagusiki faktore fisikoen menpean egotea, eta ez osagaien ekarpenaren eta galeraren menpean, da itsas sistemen eta ur gezatako sistemen artean dauden desberdintasunetako beste bat, azken sistema horiek tamaina handikoak izan arren. Eskala-kontu bat da. Gizakiak laku bateko ioien kantitatea eta kalitatea alda ditzake, baina ez da imajinagarria itsas sistemetako ioi nagusien arteko erlazioak alda ditzakeenik, eragiketa sinple batetik ondoriozta daitekeenez. Demagun, adibide gisan, gizakiak bikoiztu egiten duela ozeanoetara iristen den $Na^+$-aren fluxua. $210 \times 10^7$ t · $urte^{-1}$ gehiagoren ekarpenak (ikus 9.3. taula) suposatuko luke, ozeanoetako $Na^+$-aren kontzentrazioan, ondoko gehikuntza, urteko:

$$\Delta c_{Na^+} = \frac{210 \times 10^7\ \mathrm{t \cdot urte^{-1}}\ \dfrac{10^6\ \mathrm{g}}{\mathrm{t}}}{14 \times 10^5 \times 10^6\ \mathrm{Tg}\ \dfrac{10^6\ \mathrm{m^3}}{\mathrm{Tg}}} = 0{,}0015\ \mathrm{g \cdot m^{-3} \cdot urte^{-1}},$$

hau da, ekarpen antropogeniko jarraituaren 7,2 milioi urte beharko lirateke gaur eguneko $Na^+$-aren ozeanoetako kontzentrazioa bikoitzeko. Ur gezetara egindako

antzeko ekarpen antropogenikoak (baldin eta haiek sistema itxi bat osatuko balute) $Na^+$-aren kontzentrazioa bikoiztu egingo litzateke 25 urte soiletan

Adierazi denez, osagai nagusi guztien kontzentrazioak salinitatearekin zuzenki erlazionatuta daude, material kontserbatibo izena ematen zaie, eta haien artean 9.2. taulan zerrendatuta ematen direnak barneratuta daude, non ozeanoen uretako ioien kontzentrazioaren datuak batez besteko salinitateari (‰ 35) dagozkionak baitira. Osagai txikiek ez dituzte erakusten propietate kontserbatiboak, bereziki oligoelementuak, gainazaleko uretan eta ur sakonetan era desberdinean banatuta baitaude, eta, batzuetan, denboran ere, ziklo biologikoen arabera.

Halaber, ozeanoetako partikulen kontzentrazioa konstante samarra da. Haietatik, % 30 eta % 50 artean jatorri organikoko karbonoz osatutako partikulak dira, kontzentrazioak, ur sakonetan, 0,05 eta 0,12 mg $C \cdot L^{-1}$ artean aldatzen dira, eta handiagoak izan daitezke planktonaren eklosioaren sasoietan, eta sakoneraren funtzio dira: balio altuenak gainazalean daude. Edozein kasutan, partikulen kontzentrazioa ozeanoetako ur azalekoetan 4 faktore batez alda daiteke, eta, aldiz, ur sakonetan urtaroekin ez da aldaketarik gertatzen, edo aldaketa oso arinak gertatzen dira. Berriro ere, ezaugarri hau ur gezatako sistemen aldean desberdina da, non partikulen kontzentrazioan 1.000 aldizko aldaketak gerta baitaitezke hamarka metrotara kokaturiko tokietan, edo puntu berean egun gutxi batzuetako tarte batean.

Aerosolekin gertatzen zen moduan, ur-sistemetako partikulek heterogeneotasun handia dute tamainan eta konposizioan. Itsasoko partikulen frakzio garrantzitsu bat tamaina txikikoa da: nanometro gutxi batzuetatik ehunka mikrometrotaraino. Partikula fluidoak dira, malguak, eta nagusiki izaera organikoa dute, ez-biziak biziak baino ugariagoak dira: birusak, bakterioak, algak. Eratzen dituzten egiturak eta sistemak desberdinak dira ohiko sistema koloidaleen aldean, eta fluido konplexuen propietateak agertzen dituzte (Zutic eta Svetlicic, 2000). Ibaietako uren partikulen tamainen banaketa ere zabala da: masa-banaketaren parterik handiena 0,05 eta 0,4 μm artean dago, eta haren maximoa 0,14 μm inguruan dago; konposizioa aldakorra da, eta tamaina gutxitzen denean, ondoko hauen kontzentrazioak sistematikoki areagotu egiten dira: Mg, Ca, Na, Cu eta Zn (Ran *et al.,* 2000).

Ur-sistemetan, karbonoa, partikuletan egoteaz gain, disolbatutako karbono organiko gisan ere, DKO, agertzen da. Wangersky-ren arabera, disolbatuta dagoen karbono kopurua askoz handiagoa da partikuletan dagoena baino, haien kontzentrazio ozeaniko globalak 500 eta 50 μg C/L-koak izanik, hurrenez hurren; eta kopuruak handiagoak dira plataforma kontinentaletan eta gainazaletan. Estimazio kontserbatzaileek ozeanoetan dagoen DKOaren kantitatea 685 Pg dela jotzen dute (Bianchi, 2011), baina kantitatea bera baino garrantzitsuagoa da haren frakzio labila, DKO formatu berrian % 50 baino gehiago dena (Myklestad, 2000). Egiaz, DKOa euri-uren osagai nagusia da, non haren kontzentrazioa handiagoa baita azido nitrikoaren eta azido sulfurikoaren kontzentrazioen batura baino, batez besteko

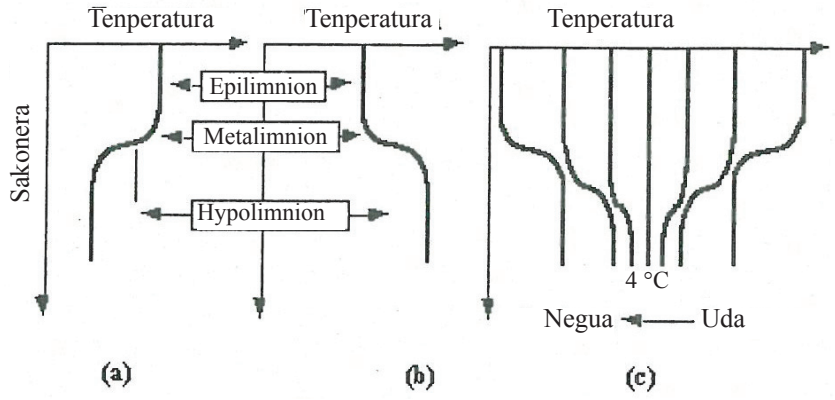
balioak 23 μM eta 161 μM izanik, ozeanoen eta kontinenteen gaineko eurietan, hurrenez hurren. Euriek gainazal ozeanikoei ematen dieten karbono organikoa 0,43 Pg C/urte-tan estimatzen da (Willey *et al.,* 2000), ibaien kontribuzioen ordena berekoa: 0,3 Pg C/urte (Bianchi, 2011). Hala ere, DKOaren kantitatearen parterik handiena ur-sistemetan sintetizatutako materia organikoaren deskonposiziotik dator, biomateriaren deskonpozio-prozesuaren fase desberdinetan dauden produktuek osatutakoa; horien artean, eta besteak beste, hauek identifikatu dira: proteinak, peptidoak, aminoazidoak, gantz-azidoak, azukreak, azido humikoak eta fulbikoak, zetonak, aldehidoak, alkoholak eta abar. Ozeanoetan dagoen DKOa konposatu biokimikoen forma ugariena da, eta haren masa, gutxi gorabehera, biomasa bizi totala baino 200 aldiz handiagoa da, eta itsasoko mikroorganismoen funtsezko substratua da. DKOaren biltegi itzel hori bakterioentzat eskuragarri dago, ur-zutabean agregazio ↔ dispertsio oreka itzulgarri batean dagoelako, gel mikroskopiko porotsuak eratuz, 70 Pg C-rainoko masarekin, eta ozeanoen sakonetara hedatzen dira, organismoek erraz koloniza ditzaketenak (Verdugo eta Santschi, 2010).

### *9.6. TENPERATURA SISTEMA AKUATIKOETAN. ESTRATIFIKAZIO TERMIKOA*

Itsasoko uraren funtsezko propietateak tenperatura eta salinitatea dira. Presioarekin batera, uraren dentsitatea kontrolatzen dute, zeina, atmosfera bateko presioan eta ‰ 35eko salinitatean, 1,03koa baita, 20 °C-an. Tenperaturaren aldaketak dentsitate-aldaketa bat darakar, uraren flotabilitatean eta, atmosferaren kasuan gertatzen zen moduan, presio-gradienteak agertzen dira, dagozkien itsas korronteekin. Gorago aipatu zen moduan, ioien presentziak ur molekulak banandu egiten ditu, haiek duten eraikuntza estrukturaletatik ateraz eta ioien solbatazio-esferetan kokatuz, aurretiko egituraketa zeharo desagertuz ioien kontzentrazioa altua denean, konkretuki, solubilitatea ‰ 24,7tik gorakoa denean. Ondorioz, itsasoko uretan ez da gertatzen ur puruan edo ur gezatako sistemetan gertatzen den dentsitatearen tenperaturarekiko aldaketa anomaloa, eta dentsitatea etengabe handituz doa tenperatura solidifikazio-punturaino baxatzen den heinean (gutxi gorabehera, –2 °C). Gainazaleko tenperaturak oso aldakorrak dira, urtaroaren eta latitudearen arabera, poloetako uretan –2 °C-raino irits daitezke, eta ekuatorean 30 °C-raino.

Ur-zutabeak oso egonkorrak dira nahaste bertikalarekiko, zeren dentsitatea sakonerarekin gehituz joango baita. Ozeanoan horrek zera ekarriko du, zutabe egonkor batean tenperatura etengabe gutxituz joango dela, eta gauza bera gertatuko da ur gezatako sistemetan, sistema osoaren tenperatura 4 °C-tik gorakoa den artean. 9.4(a). irudian ematen da tenperaturaren aldaketa orokorra sistema akuatiko hipotetiko baten sakonerarekiko, 4 °C-tik gora (itsasokoa zein ur gezatakoa). Eguzkiko erradiazioak ur-zutabea gainazalean berotu egiten du, eta bertan lortzen da tenperatura maximoa. Olatuek eta haizeek gainazaleko ur hauek nahastu egiten dituzte, geruza bat eratuz, non tenperatura, praktikan, ez baita aldatzen, eta *epilimnion*, edo nahaste-geruza, izena

hartzen baitu. Geruza horren sakonera aldakorra da, haizeen eta olatuen menpean baitago, eta metro batetik (lakuetan, udan) hamarka edo ehunka metrotarainoko tartea izan dezake. Nahaste-geruza horren azpian beste geruza bat dago, termoklina edo *metalimnion*, non tenperatura-aldaketa piko bat gertatzen baita. Geruza hori, ozeanoetan 1.000 metroraino heltzen da eskualde epeletan eta ekuatorialetan. Geruza hori langa gisan aritzen da gainazaleko geruzaren eta sakoneko geruzaren artean, elkarren arteko nahastea ekidinez. Sakoneko geruza, *hypolimnion*, hotzena da, dentsitate handienekoa, eta bertan tenperatura oso gutxi aldatzen da sakonerarekin: neurtu diren tenperaturak hauexek izan dira, 8.500 m-ko sakoneran 2,23 °C, eta 10.000 m-ra, Pazifikoko Mindanaoko Fosan, 2,48 °C-koa. Tenperaturaren gehikuntza arin hori, presioen diferentzia handiak eragindako beroketa adiabatikoaren ondorioa da (ikusi «Airearen mugimenduak. Gradiente adiabatikoa» azpiatala, 1.8. atalean). Ur gezatako sistemetan (lakuak), neguetan beste egoera desberdin bat gertatzen da. Kanpo-tenperatura 4 °C-tik behera jaisten denean, atmosferak sistemaren gainazala hoztu egiten du, eta orain gainazala izango da tenperatura minimoko unea. Sistemak oraindik egonkor izaten jarraitzen du ((b) egoera, 9.4. irudia), zeren 4 °C-tik behera dentsitatea handiagoa egiten da tenperaturarekin.




**9.4. irudia. Tenperaturaren aldaketa sakonerarekiko, sistema akuatikoetan.**

Klima epel batean kokaturiko laku batean udatik negura pasatzean zer gertatzen den aztertzea interesgarria da. 9.4. irudiko (c) atalean ematen da tenperaturaren profilen segida. Udan, udako eguzkiak gainazaleko urak berotzen ditu, eta eskuinen dagoen profila agertzen da; aurrerago ikusi den (a) kasua da. Udagoienean atmosferaren tenperatura hozten doan heinean, beroa gainazaleko ur epeletatik atmosferarantz doa, haien tenperatura gutxituz. Gainazaleko uraren tenperatura hoztu egiten den heinean, haren dentsitatea handitu egiten da, eta hondoratu, nahaste-geruzaren sakonera handiagotuz, eta termoklina izeneko geruzaren lodiera gutxituz, eta nahaste-prozesuak jarraitu egiten du atmosferako tenperaturak beheragotzen diren artean. Nahaste-periodo honek, gainazaleko urak hondorantz jaisteagatik gertatzen

denak, *udagoieneko alderanzketa* izena hartzen du, eta prozesuak, oro har, ur-zutabearen *alderanzketa*. Atmosferako tenperatura oraindik gehiago baxatzen bada, orduan momentu bat helduko da, non zutabe osoaren tenperatura 4 °C-ra berdinduko baita, hots, baldintza isotermoak agertzen dira. Baldin kanpo-tenperaturek jaisten segitzen badute, ur-zutabea berriro egonkortzen da, (b) motako profila lortuz. Baldin hotza intentsua bada, gainazaleko tenperatura (izoztuta edo izoztu gabe) 0 °C edo 0 °C-tik hurbil mantentzen den artean, hondokoa 4 °C-an mantenduko da. Negutik udara pasatzean behatzen diren tenperaturaren profilen sekuentzia adierazitakoaren alderantzizkoa litzateke, 9.4(c) irudiaren ispilu-imajina, zutabearen eta uren nahasturaren ezegonkortasunaren periodo berri batekin, *udaberriko alderanzketa*. Lakuak daudeneko klimaren arabera, urtean bi alderanzketa gertatuko dira (udako tenperaturak 4 ºC baino handiagoak direnean, eta negukoak, baxuagoak), edo bakar bat soilik, (laku epelak, non neguko tenperatura ez baita 4 °C-tik behera baxatzen, edo laku hotzak, non udako tenperatura ez baita 4 °C-ra iristen).

Neguan, salinitatea ‰ 24,7tik goragoko itsasoko uretan ez da ur-zutabearen estratifikaziorik gertatzen, zeren, gainazaleko ur astunagoak hozterakoan, jaitsi egiten baitira, nahaste-geruzaren sakonera handiagotuz, 1.000 m-raino irits daitekeena, hots, alderanzketa moduko bat gertatzen da, nahiz eta partziala izan.

Ur-zutabeetako tenperaturen inbertsioek bi funtzio garrantzitsu dakartzate: hypolimnion-ari oxigenoa ematen dio, hurrengo atalean azalduko den moduan, eta gainazaleko uretara nutrienteak daramatza. Bi funtzio garrantzitsu horiek gabe, uretako bizitzaren atal handi bat murriztuta geratuko litzateke.

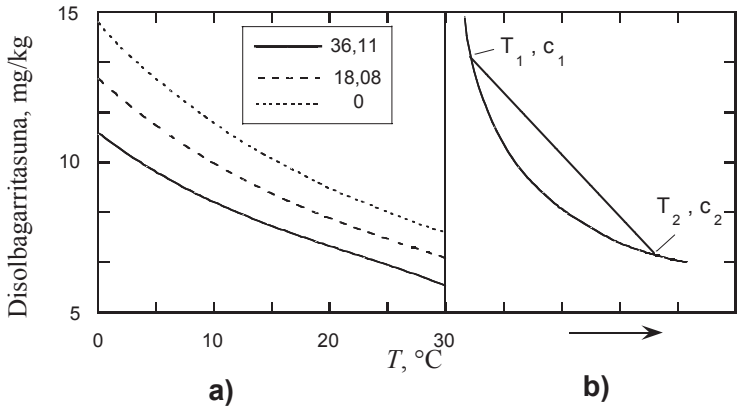
### *9.7. SISTEMA AKUATIKOETAKO GASAK*

Sistema akuatikoetan disoluzioan presente dauden gasen parterik handienaren jatorria atmosferikoa da. 6. kapituluan eman zen gas-likido orekaren prozesuen fisika-kimika, eta horren arabera, gasen disolbagarritasuna likidoetan (orekako kontzentrazioa) Henry-ren legeak kuantifikatuta dator, eta horren forma sinplea honela adierazten da:

$$c_2 = \mathrm{H}\, p_2 \qquad (5.22)$$

Bertan ikusten da 2 gasaren disolbagarritasuna ($c_2$), disolbatzaile jakin batean eta $T$ tenperaturan, hark, gas-fasean, duen presio partzialarekiko ($p_2$) proportzionala dela, non H, Henry-ren konstantea baita, tenperaturaren eta disolbatzailearen funtzioa dena eta tenperaturarekin gutxituz doana. Oreka lortu arterainoko gasen elkartrukea ozeano-atmosfera interfazean gertatzen da. Hala ere, baldintza determinatu batzuen pean, orekakoak baino kontzentrazio handiagoak lor daitezke (gainsaturazioak), esaterako, gasak sistema akuatiko batean sortzen direnean eta haien atmosferarainoko ihesa galarazita dagoenean, edo/eta tenperatura desberdinetan dauden bi ur-masa nahasten direnean, eta biak dagozkien oreka-kontzentrazioetan egonda, 9.5(b)

irudian eskematikoki adierazten den moduan, non behatzen baita nola tenperatura desberdinetan, $T_1$ eta $T_2$, dauden bi ur-masen nahasketaren ondoko disolbagarritasuna —bi masok gas jakin batean saturatuta egonik, dagozkion disolbagarritasunak $c_1$ eta $c_2$ izanda— nahastearen tenperaturari dagokion zuzenaren puntua izango den (tenperatura, nahasten diren bi masen proportzioaren menpean egongo da), eta disolbagarritasun hori beti izango da handiagoa nahaste-tenperaturari dagokion disolbagarritasuna baino (kurbaren puntua, beti zuzenaren azpian).




**9.5. irudia. (a) $O_2$-aren disolbagarritasunaren aldakuntza tenperaturarekin eta salinitatearekin (S, ‰). (b) Eskema honetan adierazten da gas baten gainsaturazioa, tenperatura desberdinetan dauden bi ur-masa nahasten direnean.**

Atmosfera / sistema akuatiko interfazean gertatzen den gasen transferentzian, kontsiderazio termodinamikoez gain, kontsiderazio zinetikoak ere kontuan hartu behar dira. Fick-en ekuazio fenomenologikoarekin (6.26) analogia bat eginez —fase bateko bi punturen arteko masaren fluxua gobernatzen duena, potentzial kimikoan gradiente bat (kontzentrazioaren gradiente bat) dagoenean—, atmosfera / ura faseen arteko A gas baten elkartrukearen fluxua, bi faseotan gasak dituen kontzentrazioen arteko diferentziarekiko (gradientearekiko) proportzionala izango da, eta gradientearen zeinuak adieraziko du fluxuaren zentzua:

$$\Gamma_A = -K\,(c_{A,\,aire} - c_{A,\,ura}) \qquad (9.1)$$

non $c_{A,\,aire}$ eta $c_{A,\,ura}$, A gasaren kontzentrazioak baitira, airean eta uretan, hurrenez hurren, eta proportzionaltasun-konstanteak, $K$, abiadura baten dimentsioak baititu, eta horregatik batzuetan transferentzia-abiadura izena hartzen baitu. $K$ hori erlazionatu egiten da A gasak airean eta uretan dituen difusio-koefizienteekin eta interfazeen arteko eskualdearen zabalerarekin, eta haren balioa, ozeanoaren kasuan, eta interesa duten gas gehienekin, $10^{-6}$ eta $10^{-9}$ m $s^{-1}$ artekoa da. Beraz, tenperaturarekin aldatzen da (harekin difusio-koefizienteak aldatzen baitira), eta eskualde interfazialaren

gainean eragiten duten faktoreekin ere, hala nola: itsasoaren egoera, haizearen abiadura, itsasoko gainazalean ezpurutasun flotagarrien presentzia, interfazeko eskualdean eragiten dutenak. 9.4. taulan adierazten dira gas batzuen urteko fluxu totalak aire – ozeano interfazean zehar. Ikus daiteke nola itsasoa $CO_2$-aren hustubide natural bat den, jadanik 7. kapituluan adierazi zen moduan, nahiz eta, zoritxarrez, soilik $CO_2$-aren emisio antropogenikoen erdiak baino zertxobait gutxiagok daukaten ozeanoa hustubide gisan.

**9.4. taula. Gasen fluxuak, atmosfera-itsaso interfazean zehar [a].**

| Gasa | Fluxua, Tg urte$^{-1}$ |
|---|---|
| $CH_4$ | + (4-15) [b] |
| $N_2O$ | + (1-7) [c]; +3,8 [d] ; +(1,4-2,9) [e] |
| $NH_3$ | + 10 [f,g]; +6,8 [h] |
| $CH_3SCH_3$ (SDM) | + 20,7 [i] ; +(34-67)[j] |
| $H_2S$ | + 1,8 [i] ;+(28-159) [k] |
| CO | +1000 [l]; +(10-180)[c];(+165±80)[c] |
| Isopreno | (-1)-(+10)[m]; +(0,1-1,9)[c] |
| $H_2$ | +4[g] |
| $CH_3Cl$ | +0,43 [c] |
| $CH_3I$ | +(0,13-0,61) [c] |
| $CHCl_3$ | +0,18 [c] |
| $CHBr_3$ | +(0,40-0,84) [c] |
| ------- | --------- |
| $CO_2$ | –2,2 Pg C/urte [g, n] |

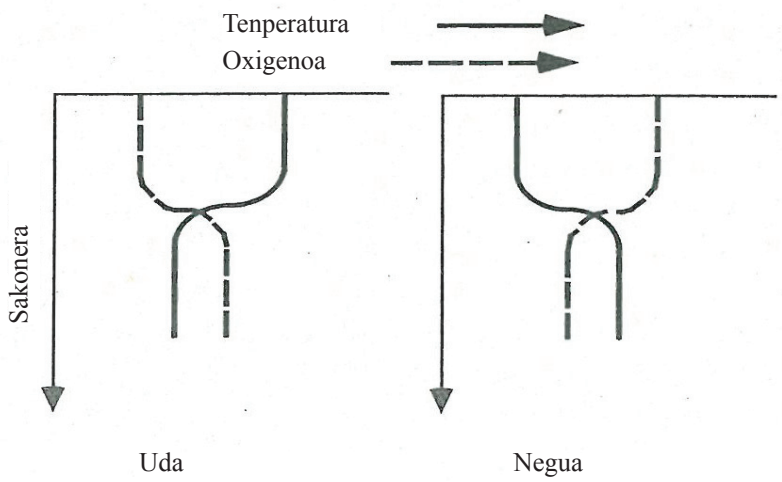
[a] + zeinuak, fluxua itsasotik atmosferara doala adierazten du; – zeinuak, fluxua atmosferatik itsasora; [b] Ikus 7.1. taula; [c] (Carpenter *et al.,* 2012); [d] (Ikus 7.2. taula); [e] (Rhee *et al.,* 2009); [f] (Bowman *et al.,* 1997); [g] (IPCC, 2007); [h] (Galloway *et al.,* 2004); [i](Watts, 2000); [j] (Lana *et al.,* 2011); [k] (WHO, 2003); [l] (Zuo *et al.,* 1998); [m] (Ikus 2.7. taula); [n] (Ikus 7.8. irudia).

Atmosferaren ikerkuntzarekin erlazionatutako kapituluetan ikusi izan da zenbat gas dauden bertan elkarrekin, eta bertan formatzen diren, eta gas horiek sistema akuatikoetan ere presente egongo dira, elkartrukatu baitira ozeano (edo ur gezatako) sistema / atmosfera interfazean zehar. Egon badaude sistema akuatikoetan sortutako gasak ere, hala nola $H_2S$-a, usain desatsegina izateaz gain, forma bizi gehienentzat pozoitsua; jatorri biologikoa duen $N_2O$-a, zeinaren parte-hartzea berotegi-efektuan jadanik ikusi baita 7. kapituluan; CO-a, disolbatutako materia organikoaren foto-lisiaren azpiproduktua dena, eta hau ere toxikoa dena; dimetil sulfoxidoa (SDM), zeinak, zientzialari batzuen aburuz, berotegi-efektuaren eragina indargabetu egin baitezake. Gas ez-kontserbatiboen arteko bi, kontzentrazio-aldaketa garrantzitsuak dituztenak, bai lekuz eta bai denboraz —eta ez bakarrik faktore fisikoen kausaz—, dira sistema akuatikoetako gas garrantzitsuenak: $CO_2$-a eta $O_2$-a, zeren aktibitate biologikoa finkatzen baitute, ondoko ekuazioaren bidez adierazten dena:

$$n\,CO_2 + n\,H_2O \underset{\text{arnasketa}}{\overset{\text{eguzkiko energia}}{\rightleftharpoons}} (CH_2O)_n + n\,O_2 \qquad (9.2)$$

non karbono ez-organikoa fotosintesiaren prozesuan materia organiko bilakatzen baita, eta alderantzizko prozesuan, arnasketan, energia berreskuratzen baita, bizi-organismoen aktibitateen garapenerako derrigorrezkoa dena. Gas horiek aktibitate biologikoan duten eragina eta garrantzia albo batera utzita, gas horiek dira, hain zuzen, Kimika Akuatikoa baldintzatzen duten gasak: $CO_2$-ak, haren azido/base propietateak finkatzen dituelako; eta $O_2$-ak, haren erredox propietateak finkatzen dituelako, geroago ikusiko direnak. Gas horien kontzentrazio-aldaketak ulertzeko, bai denboran eta bai tokian, lehendabizi soilik faktore fisikoak kontsideratuko dira, eta geroago beste faktore batzuk hatuko dira kontuan.

5.1. taulan eman ziren Henry-ren konstantearen balioak $O_2$-arentzat eta $CO_2$-arentzat, 25 °C-an eta ur puruan. $O_2$-a ez da oso disolbagarria uretan, eta haren disolbagarritasuna, beste edozein gasekin gertatzen den moduan, tenperaturarekin gutxitu egiten da, 9.5(a) irudian erakusten denez; haren disolbagarritasuna salinitatearekin ere gutxitu egiten da, figura berean erakusten den moduan, eta bibliografian erlazio enpirikoak aurki daitezke. Adibide gisan, Mediterraneo itsasoak Atlantikoan duen intrusio salinoa $O_2$-tan erlatiboki urria da, eta, aldiz, eskualde polarretatik datozen urak $O_2$-tan aberatsak dira. Presio atmosferikoan eta 25 °C-an, orekako kontzentrazioa 8,6 mg · $L^{-1}$-ekoa da soilik; 0 °C-an, 14,7 mg · $L^{-1}$-ekoa; eta 35 °C-an, 7,0 mg · $L^{-1}$-eraino jaisten da. Efektu biologikoen edo beste efekturen absentzian, eta atmosferarekin oreka suposatuz, sistema akuatiko batean disolbatutako oxigenoak duen aldaketa (demagun, erraztearren, laku batekoa) tenperaturak duenaren alderantzizkoa izango da, eta profil bertikalak 9.6. irudikoak izango dira, non soilik udako eta neguko profilak eman baitira, zeren urteko zikloaren beste momentuetako profilak irudikatzen diren bi mutur horien artean egongo baitira.




**9.6. irudia. Tenperatura – disolbatutako oxigenoa korrelazioa, laku epel batean, baldintza abiotikoetan, urtaroaren arabera.**

$CO_2$-aren gainean, (9.2)-an erakutsi zen nola $CO_2$-a materia organiko bilakatzen den sistema akuatikoetan, eta prozesu horrek baldintzatuko du haren baliagarritasuna, baita harekin erlazionatutako beste forma ez-organikoak ere: $H_2CO_3$-a, $HCO_3^-$-a eta $CO_3^{2-}$-a, hauek guztiauek, inguruaren aziditatearen bidez eta sistema akuatikoa dagoeneko lurzoruaren naturaren bidez, harekin, $CO_2$-arekin, eta elkarrekin erlazionatuta daudelarik. Horregatik, $CO_2$-aren kimika akuatikoari buruzko atal berezi bat emango da, zeren, materia organikoaren presentzia baldintzatzeaz gain, sistema akuatikoen mekanismo indargetzaileak finkatzen baititu, eta haiek azidoak eta baseak neutralizatzeko dituzten ahalmenak ere.

## *ERREFERENTZIAK*


Bianchi, T. S. (2011): Bianchi, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **108**, 19.473-19.481.

Bowman, A. F.; Lee, D. S.; Asman, W. A. H.; Dentener, F. J.; van der Hoek, K. W. eta Olivier, J. G. J. (1997): *Global Biogeochemical Cycles*, **11**, 561-587.

Carpenter, L. J.; Stephen, A. eta Beale, R. (2012): *Chem. Soc. Rev*., **41**, 6.473-6.506.

Galloway, J. N.; Dentener, F. J.; Capone, D. G.; Boyer, E. W.; Howarth, R. W.; Seitzinger, S. P.; Asner, G. P.; Cleveland, C.; Green, P.; Holland, E.; Karl, D. M.; Michaels, A. F.; Porter, J. H.; Townsend, A. eta Vörösmarty, C. (2004): *Biogeochemistry,* **70**, 153-226.

Hernández, S. (2002): "El agua en el Planeta", *La Tierra que todos desearíamos*, **44** (2001eko abend.-2002ko urt.), Edit. La Tierra, Publicación medioambiental S.L, Madril.

IPCC (1996): *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Contribution of Working Group I to the Second Assessment Report of IPCC, Cambridge University Press, New York.

————————, (2007): *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Editoreak: S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor eta H. L. Miller], Cambridge University Press, Cambridge (UK) eta New York, (USA).

Lana, A.; Bell, T. G.; Simó, R.; Vallina, S. M.; Ballabrera-Roy, J.; Kettle, A. J.; Dachs, J.; Bopp, L.; Saltzman, E. S.; Stefels, J.; Johnson, J. E. eta Liss, P. S. (2011): *Glob. Biogeochem.Cyc*., **25**, GB1004, DOI: 10:1029/2010GB003850.

Muller, C. L.; Baker, A.; Hutchinson, R.; Fairchild, I. eta Kiss, C. (2008): *Atmos. Environ*., **42**, 8.036-8.045.

Myklestad, S. M. (2000): "Dissolved organic carbon from phytoplankton", in P. J. Wangersky (ed.), *Handbook Environmental Chemistry*, Vol. 5D. bol., Springer, Berlin, 111-148.

Ran, Y.; Fu, J.-M.; Sheng, G.-Y.; Beckett, R. eta Hart, B. T. (2000): *J. Environ. Sci. (China)*, **12**, 129-137.

Rhee, T. S.; Kettle, A. J. eta Andreae, M. O. (20009): *J. Geophys. Res*., **114** (D12), D12304.

Stumm, W. eta Morgan, W. (1996): "Aquatic Chemistry", 3. Ed., Wiley Interscience, New York.

Verdugo, P. eta Santschi, P. H. (2010): "Polymer dynamics of DOC networks and gel formation in seawater", *Deep-Sea Research, Part II: Topical Studies in Oceanography,* **57**, 1.486-1.493.

Watts, S. F. (2000) *Atmos. Environ.*, **34,** 761-779.

WHO, (2003): "Hydrogen sulfide: human health aspects", Concise International Chemical Assessment, document 53. WHO, Geneva.

Willey, J. D.; Kieber, R. J. eta Avery, G. B. Jr. (2000): *Global Biogeochem. Cycles*, **14**, 139-148.

WRI, World Resources Institute, lankidetzan UNEPrekin, United Nations Environment Programme, (1993): *World Resources*, Oxford University Press, Oxford.

Zuo, Y.; Guerrero, M. A. eta Jones, R. D. (1998): *Chem. Ecol.*, **14**, 241-257.

Zutic, V. eta Svetlicic,V. (2000): "Marine Interfacial Proceses", in P. J. Wangersky (ed.), *Handbook Environmental Chemistry*, 5D. bol., Springer, Berlin, 149-165.

# 10. Azido-base eta erredox orekak sistema akuatikoetan

## *10.1. $CO_2$-AREN OREKAK SISTEMA AKUATIKOETAN*

6.4. atalean aztertu zen $SO_2(g)$ atmosferikoaren disoluzioa uretan, eta ondorengo orekak, ondoko espezien presentziarekin: $SO_2 \cdot H_2O$, ($H_2SO_3$), $HSO_3^-$ eta $SO_3^{2-}$. Han adierazitakoa baliagarria da $CO_2(g)$-arentzat, haren ur-disoluzioak ondoko orekak ematen baititu:

$$CO_2(g) + H_2O \overset{K}{\rightleftharpoons} H_2CO_3 \qquad (10.1)$$

$$H_2CO_3 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} HCO_3^- + H^+ \qquad (10.2)$$

$$HCO_3^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} CO_3^{2-} + H^+ \qquad (10.3)$$

non (10.1) adierazpenak, $CO_2(g)$-aren eta $CO_2(aq)$-aren arteko oreka barneratzen baitu,

$$CO_2(g) \overset{H}{\rightleftharpoons} CO_2(aq)$$

—Henry-ren legeak adierazten du oreka hori— eta ondorengo hidratazio-prozesu bizkorra:

$$CO_2(aq) + H_2O \overset{\rightarrow}{\leftarrow} H_2CO_3$$

$CO_2$-a, ur-disoluzioan, hiru espezieren nahastura bat da: bat, neutroa ($CO_2$ hidratatua, $CO_2 \cdot H_2O$ edo $H_2CO_3$); beste bat, bikarbonato ioia ($HCO_3^-$); eta hirugarrena, karbonato ioia, ($CO_3^{2-}$), hiruren kontzentrazioak elkarrekin erlazionatuta daude, baita pH-arekin ere. Aurrera joan baino lehenago, badirudi komenigarria dela ohar batzuk ematea.

Oreka-konstante termodinamikoa honela dator definituta:

$$K = \prod a_i^{\nu_i}$$

non, $a_i$, i osagaiaren aktibitatea baita, eta $\nu_i$, haren koefiziente estekiometrikoa. Konstante hori honela erlazionatzen da kontzentrazioen menpeko oreka-konstantearekin:

$$K = \prod a_i^{\nu_i} = \prod \left( \frac{c_i \gamma_i}{c^\dagger} \right)^{\nu_i} = K_c K_\gamma \quad ; \quad K_c = \prod \left( \frac{c_i}{c^\dagger} \right)^{\nu_i} ; \quad K_\gamma = \prod \gamma_i^{\nu_i}$$

non $c_i$, kontzentrazio molarra baita; $\gamma_i$, aktibitate-koefizientea molaritateen eskalan; eta $c^\dagger$, erreferentzia-egoeraren molaritatea (generalean, $c^\dagger$ = 1 M, $\gamma_i$ ($c^\dagger$ ) = 1). $K$ inbariantea da, baina ez $K_c$ ezta $K_\gamma$, zeren aktibitate-koefizienteak kontzentrazioarekin aldatzen baitira. Kimika Akuatikoarekin eta Ozeanografiarekin erlazionatutako ohiko notazioa zera da, [i] erabiltzen da $c_i$-ren ordez, eta {i} erabiltzen da $a_i$-ren ordez; eta notazio hau izango da kapitulu honen enparauan erabiliko dena.

Aurreko oharrak azido ahul baten, HB, ionizazio-orekari aplikatzen zaizkionean

$$\mathrm{BH} \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \mathrm{B^- + H^+}$$

oreka-konstantea, $K$, aktibitateen funtzioz, honela dator definituta:

$$K = \frac{\{\mathrm{B^-}\}\{\mathrm{H^+}\}}{\{\mathrm{BH}\}}$$

Hala ere, goiko espezieen kopuruekin aritzerakoan, paradoxa bat agertzen da: protoien kopurua pH-aren bidez adierazten da, eta azidoaren espezie ionikoen eta espezie ionizatu gabekoaren kopuruak kontzentrazioen bidez adierazten dira. Horrela eginik, aktibitateak eta kontzentrazio molarrak nahasten dira, zeren pH-ak $H^+$-en aktibitateak adierazten baititu:

$$\mathrm{pH} = -\log\{\mathrm{H^+}\} \qquad (10.4)$$

eta beste espezieak kontzentrazio molarretan adierazten dira. Arazo hau konpontzeko, Ozeanografiako ikerketetan, ohikoa da oreka-konstante misto bat sartzea:

$$K' \equiv \frac{\{\mathrm{H^+}\}[\mathrm{B^-}]}{[\mathrm{BH}]} \qquad (10.5)$$

*K*-rekin honela erlazionatzen dena:

$$K' = K \frac{\gamma_{BH}}{\gamma_{B^-}} \qquad (10.6)$$

Disoluzioa diluitua denean, eta inguruaren indar ionikoa txikia denean ($I \to 0$) —ur purua edo ur gezatako sistema bat izango liratekeen moduan—, $K' \approx K$, baina inguru ozeaniko batean, non $I \approx 0{,}7$ baita (gorago adierazi den moduan), $\frac{\gamma_{B}}{\gamma_{B^-}}$ faktorea unitatetik aldendu egiten da, batez ere ioiaren aktibitate-faktoreagatik, eta haren aldaketa indar ionikoarekiko, *I*-ren balio baxuentzat (ur gezatako sistemetan), Debye-Hückel hurbilketaren bidez, adieraz daiteke:

$$\log \gamma_i \approx -0{,}5\, z_i^2 \sqrt{I} \qquad (10.7)$$

edo, *I*-ren balioak moderatuak direnean, beste edozein hurbilketaren bidez, hala nola Davies-ena:

$$\log \gamma_i = -A\, z_i^2 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - b\, I \right] \qquad (10.8)$$

non $z_i$, ioiaren karga baita, eta *A* eta *b*, konstante baitira, haien balioak 25 °C-an, hauek dira: $A = 1{,}17$, eta $b = 0{,}3$. Ohar hauek emanda, ur-sistemetako $CO_2$-aren oreken azterketa hasiko da, haien konplexutasun-ordenaren arabera.

## *10.2. OREKAK UR PURUAN ETA UR GAZITAN*

*i*) Oreka ur puruan:

Kasu honetan, $CO_2$-aren kontzentrazioa atmosferan txikia denez, (370 ppm, $p(CO_2) = 0{,}00037$ atm), disoluzioan dauden espezie desberdinen kontzentrazioak ere txikiak izango dira (beherago ikusiko denez), eta haien aktibitate-faktoreak, praktikan, unitatearen berdinak izango dira, eta horregatik, oreka-konstanteen kalkulua egiterakoan, berdin izango da *K*, zein *K*', zein $K_c$ erabiltzea, zeren, numerikoki, $K \approx K' \approx K_c$ baitira. (10.1) orekatik hasita, hori honela adieraziko da:

$$K' = \frac{\{H_2CO_3\}}{p_{CO_2}\{H_2O\}} = K$$

eta *K*, kasu honetan, Henry-ren legearen konstantearekin bat etorriko da:

$$[H_2CO_3] = H\,p_{CO_2} = K\,p_{CO_2} \tag{10.9}$$

nahiz eta, erraztasunagatik, orekaren sinbolo gisan *K* erabiltzen jarraitzen den. (10.2) orekatik ondorioztatzen den $[HCO_3^-]$-a, aurreko $[H_2CO_3]$-a kontuan hartuta, honela adierazi ahal izango da:

$$[HCO_3^-] = K\,p_{CO_2}\,\frac{K_1}{[H^+]} \tag{10.10}$$

eta $[CO_3^{2-}]$-a, (10.3) orekarekin ados, eta (10.8)-k ematen duen $[HCO_3^-]$-a ordezkatuz:

$$[CO_3^{2-}] = K\,p_{CO_2}\,\frac{K_1K_2}{[H^+]^2} \tag{10.11}$$

(10.9), (10.10) eta (10.11) ekuazioek hiru espezieen kontzentrazio erlatiboak kalkulatzea ahalbidetzen dute, pH-aren funtzioz, eta 6.3. irudian $H_2SO_3$-aren kasuarentzat eman diren kurben antzekoak lortzen dira. pH-aren determinaziorako baldintza gehiago behar dira, zeren uretan, aipatutako espezie ionikoez gain, $OH^-$-a ere baitago, eta horren erlazioa $H^+$-arekin uraren biderkadura ionikoaren bidez egiten da:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \tag{10.12}$$

Elektroneutralitatearen baldintzak,

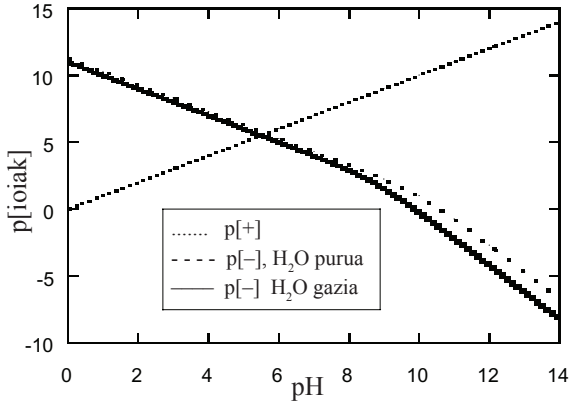
$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}] + [OH^-] \tag{10.13}$$

laugarren eta azken ekuazioa ematen du (10.10)-(10.13) ekuazioen sistemarentzat, eta horrek $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HCO_3^-]$ eta $[CO_3^{-2}]$ kalkulatzea ahalbidetzen du, zeren, presente dagoen beste espeziearen kontzentrazioa konstantea baita, $[H_2CO_3] = K\,p_{CO_2}$.

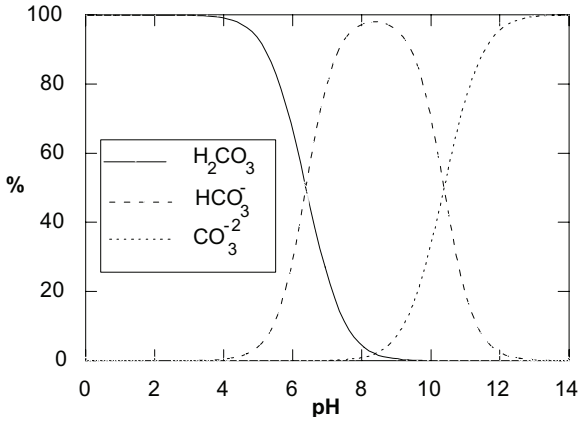
Ebazpen analitikoa korapilatsua da, baina bat-bateko ebazpen grafiko bat dago, non sistemaren karga negatiboen kontzentrazioa jarraitzen baita pH-aren funtzioz, eta hark karga positiboen kontzentrazioarekin bat egingo du (neutralitate-baldintza) orekako pH-an.

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}] + [OH^-] = K\,p_{CO_2}\,\frac{K_1}{[H^+]} + 2K\,p_{CO_2}\,\frac{K_1K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_w}{[H^+]} \tag{10.14}$$

10.1. irudian aldakuntza hori adierazten da $CO_2$-aren disoluzioaren orekarentzat, ur puruan eta 25 °C-an. Karga negatiboen eta positiboen kontzentrazioak –log[karga] forman adierazten dira. Elektroneutralitate-baldintza pH = 5,63 denean betetzen da, hots, pH-a arinki azidoa denean, euri azidoen gaian aipatu zen moduan. 10.1. taulan $K$, $K_1$ eta $K_2$ balioak ematen dira, pK-ren forman (pK = –log $K$), tenperatura desberdinetan eta indar ioniko nuluan, hau da, $K$ zein $K$' zein $K_c$ erabiltzea berdin denean. Espezie karboniko desberdinen proportzio erlatiboa, disoluzioan, 10.2. irudian ematen da.




**10.1. irudia. pH-aren aldaketa karga negatiboen eta karga positiboen kontzentrazioekiko, ur puruan eta ur gazitan (*S* = ‰ 35,3), 25 °C-an.**




**10.2. irudia. Karbono ez-organikodun espezieen kontzentrazio erlatiboen aldaketa, pH-arekiko, $H_2O$-tan eta 25 °C-an.**

*ii*) Orekak ur gazitan

Kasu honetan, aktibitate-koefizienteak unitatetik desbideratu egiten dira, eta konstante mistoak erabili beharko dira (10.9), (10.10) eta (10.11) ekuazioetan; konstante misto horiek uren salinitatearen funtzio izango dira. Ozeanoen batez besteko salinitatea (klorizitatea, ‰19) duen uraren oreka desberdinak definitzen dituzten konstante mistoen balioak 10.1. taulan sartu dira, eta (Lueker *et al.,* 2000) erreferentzian ematen dira $pK_1$-en eta $pK_2$-ren balio birkalkulatuak, itsasoko uren tenperaturaren eta salinitatearen funtzioz. 10.1. irudian ematen da, halaber, pH-aren determinazio grafikoa. pH erresultantea, orain, pH = 5,49 da, ur puruarekiko aldaketa arin bat, alegia. Puntu honetan, ondoko erreflexioak egitea komeni da[14].

14. Itsasoko uren propietate kimiko-fisiko ugari pH-aren menpekoak dira. Azken honen determinazio esperimentalaren unean, ondoko puntu hauek aintzat hartu beharko dira:

1. NBS eskala (*National Bureau of Standards*). Determinatzen da juntura likidoko zeluletan egindako neurketa potentziometrikoen bidez, erreferentzia moduan disoluzio indargetzaile estandarrak hartuta, non $I \to 0$ baita. Ozeanoetako uretan neurtutako pH-aren balioek soilik ondorio konparatiboetarako balioko dute.

2. $[H^+]$-aren kontzentrazioaren neurketa. pH bat definitzen da $H^+$ ioien kontzentrazioaren edo molalitatearen funtzioz:

$$\mathrm{p}m_{H^+} = -\log m_{H^+}$$

Elektrodoen sistema $m_{H^+}$ jakinen funtzioz —azido sendoen kopuru jakinen funtzioz— kalibratzen da, inguru sintetiko batean, zeinaren indar ionikoa, itsas salinitate jakin batenaren berdina baita.

3. Itsasoko uretan egon daude $HSO_4^-$ moduko espezieak, $H^+$ askeen kopuru osoaren gainean eragiten dutenak, eta batzuetan komeni da desberdintzea $[H^+]$-aren eta $H^+$-aren kopuru totalaren artean. Horrelakoetan, ondoko pH-a definitzen da:

$$-\log[H^+]_{SWS} = -\log([H^+] + [HSO_4^-] + [HF^-]) = pH_{SWS}$$

non SWS, itsasoko uraren eskala baita. Puntu hau berriro azpimarratzea komeni da, zeren, $[H^+]$-aren gainean eragina duen moduan, berdinki eragina du $[OH^-]$-aren gainean, eta uraren biderkadura ionikoaren balioa, salinitatea ‰ 35ekoa denean, ondokoa den artean:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-13,77}$$

biderkadura horrek, kopuru totalak, $[H^+]_T$ eta $[OH^-]_T$, kontuan hartzen direnean, ondoko beste balio hau du:

$$[H^+]_T[OH^-]_T = 10^{-13,19}$$

Beraz, lan ozeanografiko gehienetan, kalibratuetarako, ur sintetikoetan prestatutako disoluzio indargetzaile patroiak erabiltzen dira, salinitate jakina duten itsasoko uren pareko indar ionikoarekin.

**10.1. taula. $CO_2$-aren solubilitate- eta ionizazio-oreken konstanteak, ur puruan eta gazian.**

| T, °C | $I = 0$ | | | $S$ = ‰ 35,3 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | pK | $pK_1$ | $pK_2$ | pK' | $pK'_1$ | $pK'_2$ |
| 0 | | | | 1,19 | 6,15 | 9,40 |
| 5 | 1,20 | 6,52 | 10,56 | 1,27 | 6,11 | 9,34 |
| 10 | 1,27 | 6,46 | 10,49 | 1,34 | 6,08 | 9,28 |
| 15 | 1,34 | 6,42 | 10,43 | 1,41 | 6,05 | 9,23 |
| 20 | 1,41 | 6,38 | 10,38 | 1,47 | 6,02 | 9,17 |
| 25 | 1,47 | 6,35 | 10,33 | 1,53 | 6,00 | 9,10 |
| 30 | 1,53 | 6,34 | 10,29 | 1,58 | 5,98 | 9,02 |

## *10.3. OREKAK SISTEMA NATURALETAN*

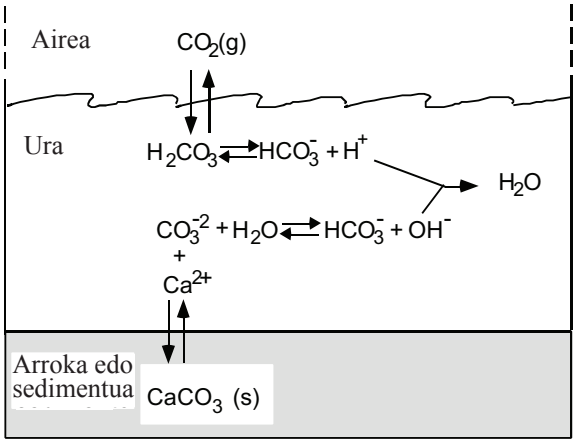
Sistema akuatiko naturaletan, atmosferatik datorren $CO_2$-ari gehitu egiten zaio izaki bizidunen prozesu metabolikoetatik ekoizten dena. Gainera, $CO_2$-aren presentzia dela-eta, urak, kareharrizko formazioetatik pasatzen edo iragazten denean, kaltzio karbonatoa disolbatu egiten du:

$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O \rightleftarrows Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- \qquad (10.15)$$

edo, disolbatutako $CO_2$-a adierazteko erabili ohi den eran adierazita:

$$CaCO_3(s) + H_2CO_3 \underset{\longleftarrow}{\overset{K_3}{\longrightarrow}} Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (10.16)$$

Oreka horrek ur naturalen parametro ugari determinatzen ditu, hala nola pH-a, haien ahalmen erregulatzailea, gogortasuna... 10.3. irudian ematen dira, eskematikoki, sistema naturaletako airea/ura/lurra faseen arteko interakzioetatik datozen orekak.




**10.3. irudia. $CO_2/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ sistemaren orekak airea/ura/lurra faseen artean, sistema naturaletan.**

Espezie karbonikoen eta pH-aren kontzentrazioen ebaluazioaz gain, orain ur-sisteman espezie gehitu bat agertzen da, $Ca^{2+}$ ioiak, eta haren kontzentrazioa, $[Ca^{2+}]$-a, $CaCO_3(s)$-aren disolbagarritasun-biderkadurak arautzen du:

$$CaCO_3(s) \underset{\longleftarrow}{\overset{K_{ps}}{\longrightarrow}} Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad (10.17)$$

eta haren oreka-kontzentrazioa —hots, disolbagarritasuna—, (10.16)-tik erraz ondorioztatu ahal izango da baldin bertan ordezkatzen bada (10.1) orekako $[H_2CO_3]$-aren balioa —(10.9) ekuazioak emanda datorrena—, eta hori kontuan hartzen bada (10.14) oreka lortzen dela (10.17), (10.2) eta (10.3) oreken artean $[CO_3^{2-}]$ eliminatzen denean; konkretuki:

$$K_3 = \frac{K_1 K_{ps}}{K_2}$$

(10.16)-ren estekiometriaren arabera, $[HCO_3^-] = 2\,[Ca^{2+}]$, eta, beraz,

$$K_3 = \frac{[Ca^{2+}]\left(2[Ca^{2+}]\right)^2}{K\,p_{CO_2}}$$

eta hortik atera ahal izango da $Ca^{2+}$ ioien kontzentrazioa, hau da, haren disolbagarritasuna:

$$[Ca^{2+}] = s = \sqrt[3]{\frac{K_1\,K_{ps} K\,p_{CO_2}}{4K_2}} \qquad (10.18)$$

$K$, $K_1$ eta $K_2$ konstanteen balioak 10.1. taulan adierazi ziren. Bibliografian, $K_{ps}$-ren balioak desberdinak dira ($4{,}7 \times 10^{-9}$ eta $3{,}0 \times 10^{-9}$ artean, 25 °C-an); ondorio argigarrietarako, hemendik aurrera erabiliko den balioa, tenperatura horretan, $4{,}6 \times 10^{-9}$ izango da. Ur puruan s-ren balioa $1{,}35 \times 10^{-4}$ M den artean, $CO_2$-ak, bere ohiko kontzentrazio atmosferikoan, disolbagarritasun hori $5{,}0 \times 10^{-4}$ M izateraino jasotzen du.

pH-aren ebaluazioa erraz egin daiteke analitikoki, baldin (10.2) eta (10.3) orekak batera kontuan hartzen badira:

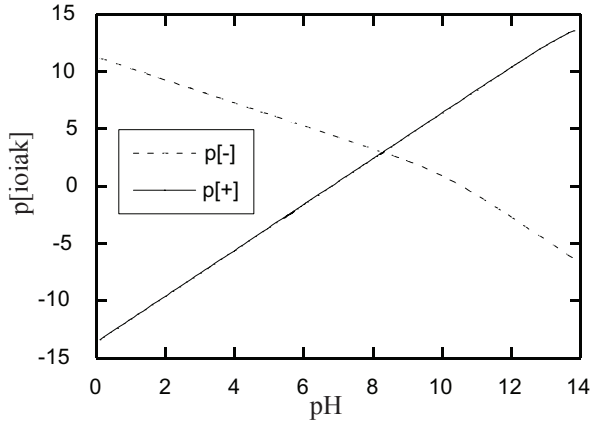
$$K_1\,K_2 = \frac{\left[H^+\right]^2\left[CO_3^{2-}\right]}{\left[H_2CO_3\right]} \qquad (10.19)$$

eta lorturiko adierazpen horretan, (10.9)-k emandako $[H_2CO_3]$-a ordezkatzen bada, eta, bestalde, disolbagarritasun-orekatik ondorioztatutako $[CO_3^{2-}]$-a eta (10.16)-k emandako $[Ca^{2+}]$-aren balioa ordezkatzen badira. Halaber, ebaluazioa era grafiko

baten bidez egin daiteke, goragoko ataletan egindako moduan, elektroneutralitate-baldintza aplikatuta:

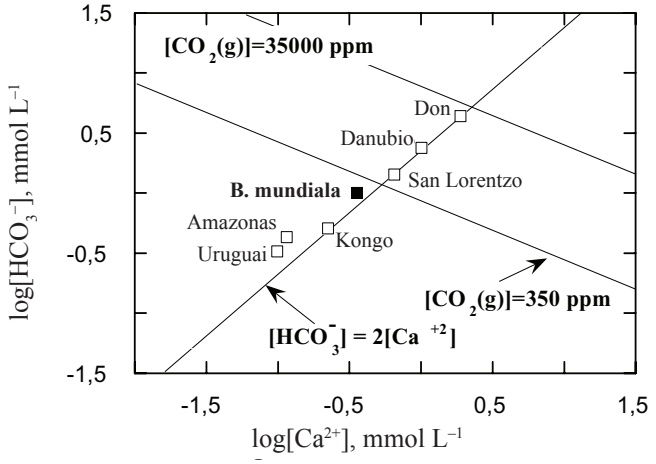
$$[H^+] + 2\,[Ca^{2+}] = [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}] + [OH^-] \qquad (10.20)$$

Baldintza hori (10.11) adierazpenaren aldean desberdina da, zeren oraingo honetan $Ca^{2+}$ ioien presentzia kontuan hartzen baita. Beraz, karga negatiboen kontzentrazioaren aldaketa, pH-arekiko, jadanik ezaguna den (10.12) ekuazioak emandakoa da, eta karga positiboen kontzentrazioaren kalkulurako behar den $[Ca^{2+}]$-aren balioa, disolbagarritasun-orekatik ondorioztatzen da, $[CO_3^{2-}]$-aren balioetatik abiatuta. 10.4. irudian ematen da errepresentazio hori, ur puruaren kasuan eta 25 °C-an. pH-aren balioa orain, elektroneutralitate-puntuan, pH = 8,28 da, hots, pH arinki alkalinoa. Aurreko ataletan bezala, kalkuluak ur gaziarekin egiterakoan, (10.9), (10.10) (10.11) eta (10.19) ekuazioetan konstante mistoak erabili beharko dira. Horrela lortutako pH-a, ur puruarekin lortutakotik ehunen batzuetan desberdintzen da (pH = 8,34), eta kaltzio karbonatoaren disolbagarritasuna ere gehitu egiten da, $1{,}5 \times 10^{-3}$ M izateraino igotzen baita.




**10.4. irudia. Ioien kontzentrazioen aldaketa pH-arekiko, ur puruan, $CO_2(g)/H_2O/CaCO_3(s)$ oreketatik ondorioztatzen direnak, 25 °C-an.**

Ur gezen ibilgu naturalen kasuan, pH-ak ez ohi dira horren altuak, baina ongi xamar betetzen da ondoko erlazioa: $[HCO_3^-] = 2\,[CO_3^{2-}]$, (10.16)-tik ondorioztatzen dena, 10.5. irudian behatu egin daitekeenez, non aipaturiko espezieen kontzentrazioak zenbait ibairentzat eta batezbesteko mundiala ematen baitira. Grafiko berean irudikatu dira, halaber, bi zuzenki, zera adierazten dutenak, $Ca^{2+}$-aren saturazioaren kontzentrazio teorikoak, 25 °C-an, $CO_2(g)/H_2O$ puru/$CaCO_3(s)$ sistemarentzat, $CO_2$-aren bi kontzentraziorentzat, bata, naturala, $p_{CO_2}$ (g) = 350 ppm-koa, eta beste bat, hipotetikoa, ehun aldiz handiagoa.




**10.5. irudia. $HCO_3^-$ eta $Ca^{2+}$ ioien kontzentrazioak zenbait ibaitan.**

Ikusten denez, badaude, egon, saturaziotik urrun dauden ibai batzuk, beste batzuetan batez bestekoa saturaziotik hurbil dago, eta beste ibai batzuek gainsaturazioa dute, zeintzuetan [$Ca^{2+}$]-a disolbagarritasun-biderkaduratik espero zitekeena baino hainbat aldiz handiagoa baita —gauza bera itsasoko uretan gertatzen da eta aurrerago komentatuko da—.

## *10.4. ALKALINITATEA ETA GOGORTASUNA UR NATURALETAN*

Bikarbonato ioia base ahula da eta karbonatoa base sendoa, eta horregatik bikarbonato/karbonato sistema, sistema indargetzailea da. Ez da erraza ebaluatzea sistema erregulatzaile honen ahalmena sistema akuatiko naturaletan, kontuan hartu behar delako sistema horiek oso sistema konplexuak direla, zeren, gorago aipatu diren oreken espezie ionikoez gain, azken horien beste forma batzuk aurkitzen baitira, kontzentrazioak aldatuz. Horrela, $CO_3^{2-}$ ioiak, $Mg^{2+}$-arekin eta $Na^+$-arekin ioi-bikoteak formatzen ditu, $CO_3^{2-}$ askearen kopurua % 10 gutxitzen dutenak, edo/eta $Ca^{2+}$ ioiak, sulfatoarekin eta bikarbonatoarekin ioi-bikoteak ($Ca^{2+}$, $HCO_3^-$) formatzen dituena. Presente dago, halaber, beste azido/base espezien kopuru handi bat, hala nola fosfatoak, silikatoak, boratoak... eta horregatik ugari dira azido/base orekak, asoziazio/disoziazio orekak... sistema naturalaren aktibitate erregulatzailearen kalkulua eragozten dutenak. Horregatik, sistema akuatiko batek protoiak hartzeko duen ahalmena definitzeko magnitude esperimental bat, *alkalinitatea*, erabiltzen da, honela definitzen dena, azido sendoaren baliokide kopurua da, ur-lagin baten bolumen-unitatearen balorazio totala egiteko erabilia.

Kontzeptualki, alkalinitatea ondoko honi dagokio: protoien onartze-izaerari, $H_2CO_3$ espeziera iritsi arte, azken hori erreferentziatzat hartzen dena; edo beste honi ere: sistemari gehitu behar zaion protoi kopurua karbono ez-organikoaren espezie

guztiak $H_2CO_3$ bilaka daitezen arte. Karbonato/bikarbonato sistema hipotetiko batean, alkalinitatea honela adierazita etorriko da:

$$[Alk] = [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}] + [OH^-] - H^+ \qquad (10.21)$$

eta baldintza hau sistema akuatiko natural askori aplikatu ahal izango zaie, hain zuzen, beste azido-base sistemen parte-hartzea arbuiagarria den sistemei, alegia. Era orokorrean, alkalinitatea honela adierazita etorriko da:

$$[Alk] = [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}] + [HPO_4^{2-}] + 2\,[PO_4^{3-}] - [H_3PO_4] + \\ + [NH_3] + [H_2BO_3^-] + [HS^-] + 2\,[S^{2-}] + \\ + [H_3SiO_4^-] + 2\,[H_2SiO_4^{2-}] + [Org^-] + [OH^-] - [H_3PO_3] - [H^+] \qquad (10.22)$$

non $H_2CO_3$-ari, ondoko espezieak gehitu egin behar zaizkion erreferentzia-espezie moduan (zero protoi): $H_2PO_4^-$, $NH_4^+$, $H_3BO_3$, $H_2S$, $H_4SiO_4$ eta HOrg (azido organikoak biltzen dituen laburdura). Oro har, boratoen presentziak % 3an eragiten du itsasoko uren alkalinitate totalaren gainean, eta enparau espezien kontribuzioa oraindik txikiagoa da, eta, hori dela-eta, hemendik aurrerako kalkuluetan haien ekarpena arbuiatu egingo da, eta alkalinitatea adierazteko adierazpen sinplifikatua, (10.19), erabiliko da. 10.2. taulan, eta aztertzen ari garen $CO_2$/karbonato oreken laburpen gisan, adierazten diren sistema hipotetikoetan presente dauden espezie desberdinen kontzentrazioak ematen dira, eta espero daitekeen alkalinitatea ere; adierazi egiten da, halaber, karbono ez-organikoaren kantitate totala, $[C]_T = [H_2CO_3] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$-aren eta $HCO_3^-$-aren konplexuak. Taulan ematen den azkeneko sisteman kontuan hartu da itsasoko uretan usu dauden ioien presentzia, eta dagozkien bikote ionikoen eta $Ca^{2+}$, $HCO_3^-$ eta $CO_3^{2-}$ ioien konplexuen formazioak.

**10.2. taula. Ondoko oreketan presente dauden espezieen kontzentrazioak, 25 °C-an: $CO_2$(g) atmosferikoa (350 ppm) / $H_2O$ / $CaCO_3$(s).**

| SISTEMA | $[H_2CO_3]$ | $[HCO_3^-]$ | $[CO_3^{2-}]$ | $[Ca^{2+}]$ | pH | [Alk] | $[C]_T$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ (purua) + $CO_2$(g) | $1{,}15\times10^{-5}$ | $2{,}3\times10^{-6}$ | $4{,}6\times10^{-11}$ | - | 5,63 | 0 | $1{,}4\times10^{-5}$ |
| $H_2O$ (gazia) + $CO_2$(g) | $1{,}05\times10^{-5}$ | $3{,}2\times10^{-6}$ | $1{,}6\times10^{-9}$ | - | 5,49 | 0 | $1{,}4\times10^{-5}$ |
| $H_2O$ (purua) + $CaCO_3$(s) | $2{,}0\times10^{-8}$ | $8{,}1\times10^{-5}$ | $3{,}3\times10^{-5}$ | $1{,}15\times10^{-4}$ | 9,91 | $0{,}23\times10^{-3}$ | $1{,}15\times10^{-5}$ |
| $H_2O$ (purua) + $CO_2$(g) + $CaCO_3$(s) | $1{,}15\times10^{-5}$ | $1{,}0\times10^{-3}$ | $1{,}8\times10^{-5}$ | $5{,}1\times10^{-4}$ | 8,28 | $1{,}1\times10^{-3}$ | $1{,}0\times10^{-3}$ |
| $H_2O$ (itsas.) + $CO_2$(g) + $CaCO_3$(s) | $1{,}05\times10^{-5}$ | $2{,}8\times10^{-3}$ [a] | $3{,}8\times10^{-4}$ [a] | $1{,}51\times10^{-3}$ [a] | 8,34 | $3{,}0\times10^{-3}$ | $3{,}2\times10^{-3}$ |

[a] Kantitate totalak dira, eta sartuta daude dagozkien anioi edo katioi askeak, eta disoluzioan formatzen diren bikote ionikoak eta konplexuak.

Goiko taula horretatik ondorioztatzen den moduan, itsasoko uretan ondoko erlazioa, $\frac{\left[Ca^{2+}\right]_T \left[CO_3^{2-}\right]_T}{K'_{ps}} \approx 7$ betetzen da, hau da, itsasoko azaleko urak kaltzitarekiko gainsaturatuta daude, jadanik 10.5. irudian ibai batzuentzat ikusi zen moduan. Gainsaturazio horiek gertatzea, eta, aldi berean, $CaCO_3$-ak ez prezipitatzea, honegatik gertatzen da: $Na^+$-ak eta $Mg^{2+}$-ak, besteren artean, prezipitazioa inhibitu egiten dutelako, $CO_3^{2-}$-arekin ioi-bikoteak formatzen dituztelako, jadanik adierazi den moduan[15].

Alkalinitatea funtsezko magnitudea da ibaietako sistemen uren kalitateaz hitz egiterakoan. Alkalinitate positibo batek neutroaren hurbileko baldintza basikoak adierazten ditu; baldintza horietan, eskuarki, bikarbonato ioiak dira erregulatzaile azidoaren osagai nagusia. Alkalinitate negatiboek, aldiz, baldintza azidoak adierazten dituzte, erregulazio-ahalmen gutxirekin, eta non karga negatibo gailenak anioi bortizki azidoetatik datozen, hala nola kloruroa, sulfatoa eta nitratoa (gogoratu euri azidoak eta haien ondorio ekologikoak, §6.12). Sistema akuatikoetan, alkalinitate positibo izatetik negatiboa izatera igarotzeak suposatzen du sistema osasuntsuetatik inpaktu azidoa duten sistemetara igarotzea. (10.21) eta (10.22) ekuazioetako alkalinitatearen definizioan dauden desberdintasuna, bibliografian alkalinitatea definitzeko topatzen diren metodoen aniztasunaren adibide argigarri bat baino ez da; metodoen aniztasun hori ez da garrantzitsua sistema alkalinoak neurtzen direnean, baina garrantzitsua da neurketak alkalinitate negatiboa duten sistemetan egiten direnean. Neal-en (2001) erreferentzian diskusio bat aurkezten da ibaietako sistemen alkalinitatearen ebaluazio-metodoen gainean, eta hurbilketa normalizatu bat proposatzen da. Eta sistema akuatikoaren osasuna eta aziditatea tratatzen den testuinguru honetan, alkalinitatearen ordez, Neutralizazio Azidoaren Ahalmena (NAA) erabiltzen da; NAAren balio positiboek baldintza gutxiago azidoak adierazten dituzte, pH baxuekiko sentikorra den biotarentzat faboragarriak, eta NAA = 0 balioak ematen du sistema osasuntsuen eta inpaktu azidoa duten sistemen arteko banaketa-unea. NAA honela definitzen da:

$$\text{NAA} \equiv \Sigma[\text{base sendoen katioiak}] - \Sigma[\text{azido sendoen anioiak}] \qquad (10.23)$$

15. $CO_2$-ozeanoak sistema karakterizatu egin daiteke ondoko lau magnitude enpirikoetatik birekin: pH-a, $f_{CO2}$ ($CO_2$-aren fugazitatea), [Alk] eta $[C]_T$, zeren eta (10.2) eta (10.3) orekekin erlazionatuta baitaude. Bi oreka horiek kuantizatuta daude era honetan definitutako konstanteen bidez: $K_1 = [HCO_3^-][H^+]_{SWS}/[CO_2]$ eta $K_2 = [CO_3^{2-}][H^+]_{SWS}/[HCO_3^-]$, non espezie karbonikoen kontzentrazioak mol·(kg ur gazi)$^{-1}$-tan adierazten baitira. Aipatutako $K_c$-ren balioen aldakuntzak $T$-rekiko (°C-tan) eta $S$-rekiko, ozeano desberdinetan egindako neurketetatik ebalatuak, ondoko ekuazioekin doitzen dira (Mojica Prieto eta Millero, 2000), (Millero, 2002):

$$pK_1 = -43{,}6977 - 0{,}0129037\,S + 1{,}364\times10^{-4}\,S^2 + 2885{,}378/T + 7{,}045159 \ln T$$

$$pK_2 = -452{,}0940 + 13{,}142162\,S - 8{,}101\times10^{-4}S^2 + 21263{,}61/T + 68{,}483143 \ln T + (-581{,}4428\,S + 0{,}259601S^2)/T$$

eta Neal-ek eta kolaboratzaileek erakusten duten moduan, sistemen alkalinitatearekin erlazionatu behar denean, ezin da arbuiatu aluminioa ez disolbatutako materia organikoa, zeren eta ibai-sistema batzuetan egindako neurketek ondoko erlazio hau erakusten baitute (Neal *et al.,* 1999):

$$NAA \approx [Alk] - [Alt]_T + 0{,}07[KOD^-]$$

non $[KOD^-]$, disolbatutako konposatu organiko desprotonatuen kontzentrazioa baita (ikus §9.5). 10.2. taularen balioetara itzuliz, [Alk] eta $[C]_T$ kantitateak kontserbatiboak dira: tenperaturarekin eta presioarekin gutxi aldatzen dira. Era berean, ez dira nabariki aldatzen $CO_2(g)$-aren kontzentrazioarekin. $CO_2(g)$-aren presioaren gehikuntza batek gehitu egiten du disoluzioan dagoen $CO_2 \cdot H_2O$-aren (hau da, $H_2CO_3$-aren) kantitatea, baina ez du alkalinitatea aldatzen, zeren, lehenengo, $H_2CO_3$-ak ez duelako parte hartzen alkalinitatea definitzen duen (10.21) adierazpidean, eta, bigarren, alkalinitatea protoi-defizientzia delako erreferentzia-sistemarekiko ($H_2CO_3$); hirugarren argudio bat zera da, sistemari egiten zaion $CO_2$-aren gehikuntza handiagoak ez duela aldatzen (10.21) adierazpenak suposatzen duen karga-balantzea. Egiatan, $[H_2CO_3]$-aren areagotzeak $CaCO_3$-aren disolbatze handiagoa inplikatzen du (10.16) adierazpenaren bidez, eta $[CO_3^{2-}]$-aren gutxipena, (10.17) disolbagarritasun-orekaren kausaz.

10.3. taulan, erakusten dira alkalinitatean eta $[C]_T$-an gertatuko liratekeen aldaketak sistema gazi hipotetiko batean, 15 °C-an, baldin atmosferako $CO_2$-aren kontzentrazioa 355 ppm-tik 710 ppm-ra pasatuko balitz. Ikusten denez, aldaketa horiek minimoak dira, % gutxi batzuen diferentziak, nahiz eta disolbatutako $CO_2$-aren kantitatea bikoiztu egin den. Ondorioa zera da, sistema naturaletan, eta fotosintesiaren eta arnasketaren prozesuen kausaz gertatutako $CO_2 \cdot H_2O$-aren kontzentrazioaren aldaketak ez lukeela eragin nabaririk izan beharko sistema horien alkalinitatearen gainean. Eta hori horrela izan zitekeen baldin goiko prozesu horiek (9.2)-ren bidez hertsiki adierazita egongo baziren. Hala ere, eta bere garaian ikusiko den moduan, prozesu bitzuotan $H^+$ (edo $OH^-$) ioiek parte hartzen dute, sistemaren pH-a aldatu egiten dutenak, eta, ondorioz, haren alkalinitatea ere.

**10.3. taula. $CO_2(g)$ / $H_2O$(gazia) / $CaCO_3(s)$ sistema hipotetiko batean presente dauden espezieen aldaketa, $CO_2$-aren presioarekiko.**

| Espezieak | $p_{CO_2}$ = 355 ppm | $p_{CO_2}$ = 710 ppm |
|---|---|---|
| $[H_2CO_3]$ | $1{,}70 \times 10^{-5}$ | $3{,}39 \times 10^{-5}$ |
| $[HCO_3^-]$ | $2{,}09 \times 10^{-3}$ | $2{,}24 \times 10^{-3}$ |
| $[CO_3^{2-}]$ | $1{,}59 \times 10^{-4}$ | $9{,}12 \times 10^{-5}$ |
| $[B(OH)_4^-]$ | $7{,}24 \times 10^{-5}$ | $4{,}27 \times 10^{-5}$ |
| $[OH^-]$ | $2{,}40 \times 10^{-6}$ | $1{,}48 \times 10^{-6}$ |
| $[H^+]$, pH | $7{,}28 \times 10^{-6}$, 8,14 | $1{,}35 \times 10^{-8}$, 7,87 |
| [Alk] | $2{,}42 \times 10^{-3}$ | $2{,}46 \times 10^{-3}$ |
| $[C]_T$ | $2{,}27 \times 10^{-3}$ | $2{,}37 \times 10^{-3}$ |

9.3. irudian ilustratu zen zer erlazio dagoen ur gezatako sistemetako disolbagarrien kopuruaren eta $Ca^{2+}$ ioien artean, eta aurreko paragrafoetan aztertu dira sistema akuatikoetan gertatzen diren oreka desberdinak kaltzitaren presentzian. Kaltzita naturalaren espezie bat dolomita izenekoa da, hots, kaltzio eta magnesio karbonato mistoa, eta hori, $CO_2$-a duten uretan kaltzitaren antzera disolbatzen da ((10.15) ekuazioa):

$$\underset{\text{(dolomita)}}{CaCO_3 \cdot MgCO_3} + 2\,CO_2(aq) + 2\,H_2O \rightleftarrows Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4\,HCO_3^-$$

eta $Mg^{2+}$ ioiak disolbatu egiten dira. $Ca^{2+}$ eta $Mg^{2+}$ ioien presentzia handiagoak edo txikiagoak ur gezei propietate bereziak ematen dizkie: ur gogorrez eta ur bigunez mintzatzen da. Kuantitatiboki, ur baten gogortasun-indizea honela definitzen da: $Ca^{2+}$ eta $Mg^{2+}$ ioien kontzentrazioen baturaren erresultantea, $CaCO_3$-aren kopuru baliokide moduan adierazita, $mg \cdot L^{-1}$-tan:

$$ID = \left(\left[Ca^{2+}\right] + \left[Mg^{2+}\right]\right) M_{CaCO_3} \cdot 1000 \qquad (10.24)$$

non $M_{CaCO_3}$ , $CaCO_3$-aren masa molarra baita.

Analitikoki, ondoko batura hau: $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$ , EDTA erabiliz (azido etilendiamino tetraazetiko) baloratzen da. Urak erlatiboki gogorrak direla kontsideratzen hasteko, haien ID > 75 dela bete behar da; urak gogorrak dira baldin haien ID > 150 bada, eta oso gogorrak dira baldin haien IDa, 300 $mg \cdot L^{-1}$ $CaCO_3$ baliokide baino handiagoa bada. 10.4. taulan erkatzen dira ur bigunen eta gogorren propietate batzuk.

**10.4. taula. Ur gogorren eta bigunen propietate batzuen erkaketa.**

| PROPIETATEA | UR GOGORRAK | UR BIGUNAK |
|---|---|---|
| Disolbatuak | Ugariak | Eskasak |
| pH | 7 – 9 | 6 – 8 |
| Katioi nagusiak | $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ | $Na^+$, $K^+$, $Mg^{+2}$ |
| Anioi nagusiak | $HCO_3^-$ | $HCO_3^-$, $H_4SiO_4$ |
| ID | > 75 | < 75 |
| Infiltrazioa lurzoruetan | Kareharrizkoetan | Silizeoetan |

«Gogor» eta «bigun» deitzaileek islatzen dute urek xaboien aurrean duten jokabidea. Xaboiak (detergenteak, oro har) molekula organiko luzeak dira, talde ionikoetan edo polarretan burututa. Uretan agregatu mizelarrak eratzen dituzte, non atal ionikoak uretara orientatzen baitira (interakzio elektrostatikoak), eta atal hidrokarbonodunak mizelaren barruko partean kokatzen baitira (interakzio

hidrofobikoak). Inguru hidrokarbonodun hau da, hain zuzen, koipeak disolbatzen dituena. $Ca^{2+}$ eta $Mg^{+2}$ ioiek buru polarrekin duten elkarrekintzek mizelak suntsitu egiten dituzte, eratzen diren agregatuak prezipitaraziz eta prezipitatu horiek garbitu nahi diren objektuetan eta ikuzgailuetan itsatsita geratzen dira. Ur gogorrek duten —eta nahi ez den— beste propietate bat kaltzio eta magnesio karbonatoen disolbagarritasun-tenperaturaren ondorioa da, zeren, disolbagarritasun hori, gatz gehienetan ohikoa den kontrara, tenperaturarekin gutxitu egiten baita, eta (10.15) orekak ezkerrera desplazatzen dira ur beroetan, eta, ondorioz, karbonato disolbaezinek prezipitatu egiten dute. Prezipitatu horiek ur beroaren sistemen gainazalak gaineztatzen dituzte, hodieria butxatuz eta bero-transferentziaren prozesuen etekina gutxituz.

Ur oso bigunek ere arazoak sor ditzakete, zeren, ioi basiko gutxiago ($HCO_3^-$) daukatenez, haien pH-a ere baxuagoa baita, eta, esaterako, nahiko baxua izan daiteke, Pb-zko hodien kasuan, metala disolbatzeko, horrek dakartzan ondorio kaltegarriekin. Iradoki da, halaber, infartuak eragindako heriotzen intzidentzia baxuagoa dela ur gogorra kontsumitzen duten populazioetan, ur bigunarekin hornitutakoekin alderatuta. Nahiz eta horren gainean zenbait iradokizun egin diren, oraindik ez daude nahiko egiaztatuta. Ez dago argi zergatik den ur gogorrek eragindako babes azaleko hori: hodietako $Pb^{2+}$ eta $Cd^{2+}$ ioien disoluzioa eragozten dutelako, edo/eta ur gogorretan $Mg^{2+}$ eta $Li^+$ ioien presentziagatik delako, edo/eta ur bigunetan traza-elementu (zehaztu gabe) batzuen gabeziagatik delako —ondorio mesedegarriak zituzketenak—.

## *10.5. ERREDOX PROZESUAK: pε-E ERLAZIOA*

Aktibitate biologikoak eta kontaminazio akuatikoaren arazoetatik asko oxidazio-erredukzio prozesuen ondorio dira. Sistema akuatiko batean, esaterako laku batean, erredox desberdintasun nabariak aurkitzen dira atmosferako oxigenoarekin kontaktuan dagoen gainazalaren eta geruza sakonenen artean, hondoko lohiak barne, eta horrek berekin dakar prozesu estratifikatu desberdinak gertatzea. Horri guztiorri hau gehitu behar zaio: sistema akuatikoetako erredox prozesu gehienak motelak direla eta mikroorganismoek katalizatuak direla, eta horrek inplikatzen du ezen, inguru berean erredox domeinu desberdinak agertzeaz gain, domeinu horien eremuetan espezie oxidatzaileen eta erreduzitzaileen kontzentrazioak orekako kontzentrazioetatik urrun egon daitezkeela. Beraz, erredox prozesuen deskripzio kuantitatibo batek exigitzen du sistema akuatikoen dinamika ezagutzea, eta dagozkion bitartekaritza biologikoak.Hala ere, arazoaren azterketara hurbiltzeko, eta aurreko ataletan egin denaren antzera, erredox sistemak oreka-baldintzetan aztertuko dira. Baldintza horietan, eta inguruaren erredox mailaren arabera, ondorioztatu nahi da zeintzu prozesu gertatuko diren, eta emaitza horiek baliagarriak izango dira sistema naturalen tendentziak erakusteko, nahiz eta sistema horiek orekako baldintzetan ez egon.

Azido-base orekak agertzen diren moduaren antzera agertzen dira oxidazio-erredukzio orekak. Lehenetan, azidoa protoiak emateko gai den substantzia bat da, eta basea, onartzen dituena. Bigarrenetan, erreduktorea elektroiak emateko gai den substantzia bat da, eta oxidatzailea, onartzen dituena, eta erredox oreka, oro har, era honetan adierazten da:

$$\mathrm{Ox} + \mathrm{n}\, e \rightleftarrows \mathrm{Re} \qquad (10.25)$$

Analogiarekin jarraituta, eta pH-a protoien aktibitatea definitzeko sartzen den artean —(10.4)-an adierazi zen moduan—, Ingurumeneko Kimikan, pε-a sartzen da elektroien aktibitatea definitzeko:

$$\mathrm{p}\varepsilon \equiv -\log\{e\} \qquad (10.26)$$

Inguru akuatikoetan ez da existitzen ez protoi ez elektroi askerik, eta pε-a finkatuta geratzen da oxidatzaile/erreduktore bikoteen aktibitateen bidez, pH-a azido/base konjokatu bikoteen aktibitateen bidez finkatuta geratzen den moduan. Puntu honetara iritsita, komenigarri dirudi tartetxo bat egitea kontzeptu elektrokimiko batzuk gogora ekartzeko, eta horrela pε-aren eta magnitude esperimental baten —esaterako, *E* potentzialaren— arteko erlazioaren bilaketa errazagoa egiteko.

Sistema multifasikoetan, fase bakoitzaren egitura eta propietateak gobernatzen dituzten indarrak izaeraz eta intentsitatez desberdinak dira, eta, horren ondorioz, fase bakoitzean barne-potentzial elektriko bana, φ, sortzen da. Beste alde batetik, jakina denez, *i* espeziearen potentzial kimikoa zera da, *i* espeziearen mol bat hutsetik sistemaren puntu determinatu bateraino eramateko egin behar den lana, esaterako, barne-potentziala φ den punturaino. Baldin *i* partikulak kargatuta badaude, eta haien karga $z_i e$ bada, aurreko lan kimikoari gehitu egin beharko zaio $z_i e$ kargako partikulen mol bat hutsetik (kontsideratzen den fasetik distantzia infinitura kokatuta dagoena) fasearen barnealdera garraiatzeko behar den lana. Ekarpen bitzuon batura *potentzial elektrokimiko* deitzen da, eta honela dator definituta:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$$

non tiletak, (~), elektrokimiko adierazten baitu. Magnitude hau magnitude molar partziala da eta $\mu_i$-ren antzera,

$$\tilde{\mu}_i = \left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

non $d\tilde{G}$, energia «elektrokimiko» askearen aldaketa baita, ohiko energia asketik kargaren kausazko lanaren gai gehigarrian desberdintzen dena:

$$d\widetilde{G} = dG + \sum z_i F\,\varphi\; dn_i = -S\; dT + V\; dp + \sum \mu_i dn_i + \sum z_i F\varphi\; dn_i$$

Sistema plurifasikoaren oreka-baldintza honela adieraziko da:

$$\Delta\widetilde{G} = 0 \qquad \text{edo} \qquad \sum \nu_i \widetilde{\mu}_i = 0 \qquad (10.27)$$

non $\nu_i$, oreka konformatzen duten *i* espezieen koefiziente estekiometrikoak baitira. Sistema bifasiko baterako zehaztuz, esaterako, fase metaliko batez (metal bat, M) eta metalaren ioiak, $z^+$ kargarekin ($M^{z+}$), dituen fase elektrolitiko batez osatutako sisteman, oreka honela etorriko da:

$$M^{z+}(aq) + ze \rightleftarrows M(s)$$

non (10.27) adierazpenak emandako oreka-baldintza, kontuan hartuta $\widetilde{\mu}_i$-ren definizioa, honela geratzen baita:

$$\mu_{M(s)} = \mu_{M^{z+}(aq)} + zF\varphi^{(aq)} + z\left(\mu_e - F\varphi^{(s)}\right)$$

eta fase metalikoaren eta ionikoaren artean potentzial-diferentzia galvaniar bat sortzen da:

$$\Delta\varphi = \varphi^{(s)} - \varphi^{(aq)} = \frac{\mu_{M^{+z}(aq)} + z\mu_e - \mu_{M(s)}}{zF} \qquad (10.28)$$

$\Delta\varphi$-ren neurketa egitea ez da egingarri, zeren eta, neurketa egin nahi denean, neurgailuaren terminaletariko bat (jeneralean metalikoak direnak) fase ionikoan murgilduz, eta bestea fase metalikoarekin kontaktuan jarriz, sisteman bi interfaze berri sortzen baitira, bi potentzial-diferentzia galvaniar berrirekin, $\Delta\varphi_2 = \varphi^{(aq)} - \varphi^{(term)}$ eta $\Delta\varphi_3 = \varphi^{(term)} - \varphi^{(s)}$, eta neurtutako indar elektroeragilea hau izango da: $E = \Delta\varphi + \Delta\varphi_2 + \Delta\varphi_3$. Neurketa egitearen ekintza sinplea dela-eta, zelula elektrokimiko bat eraiki da, neurgailuaren terminalen artean potentzial-diferentzia elektriko bat inplikatzen duena, eta zirkuituan korronte elektriko baten agerpenak inplikatzen du sistemaren interfazeen artean karga-transferentzia bat dagoela, eta horren ondorioa, elektrikoa izateaz gain, kimikoa ere bada, eta hori argi ikusten da bi sistemaz (bakoitza metal/metalaren elektrolitoz osatua) formatutako zelulan, konkretuki, honela formatutakoan: $M_1$ metalez eta haren ioien presentzian, $M_1^{z+}$, eta $M_2$ metalez eta haren ioien presentzian, $M_2^{z+}$. $M_1$ elektrodoan ondoko oreka eratzen da:

$$M_1^{z+}(aq) + ze \rightleftarrows M_1(s), \qquad \text{zeinean } \Delta\varphi_1 \text{ baita}$$

eta $M_2$-ren elektrodoan:

$$M_2^{z+}(aq) + ze \rightleftarrows M_2(s), \qquad \text{zeinean } \Delta\varphi_2 \text{ baita}$$

Zirkuitua ixten bada, elektroien higidura gertatuko da atal elektronikoetan, eta ioiena atal elektrolitikoetan, eta korrontearen zentzua aurreko bi potentzial galvaniarren arteko handienaren menpean egongo da. Baldin $\Delta\varphi_1 > \Delta\varphi_2$ bada, orduan erreakzio globala honela etorriko da:

$$M_1^{z+}(aq) + M_2(s) \rightarrow M_2^{z+}(aq) + M_1(s) \qquad (10.29)$$

eta kontrara gertatuko da baldin $\Delta\varphi_2 > \Delta\varphi_1$ bada. Prozesu globala erredox prozesu bat da, non espezie bat, $M_1^{z+}$, oxidatzailea baita, eta horrek oxidatu egiten du $M_2$ erreduktorea, eta hori, beraz, erreduzitu egiten da.

Aurreko erreakzioa gertatzen deneko zelularen indar elektroeragilea honela adieraziko da:

$$E = \Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2 = \frac{\mu_{M_1^{z+}(aq)} + z\,\mu_e - \mu_{M_1(s)}}{zF} - \frac{\mu_{M_2^{z+}(aq)} + z\mu_e - \mu_{M_2(s)}}{zF} =$$
$$\frac{\mu_{M_1^{z+}(aq)} - \mu_{M_1(s)} - \mu_{M_2^{z+}(aq)} + \mu_{M_2(s)}}{zF} = -\frac{\sum \nu_i \mu_i}{zF} = -\frac{\Delta G}{zF} \qquad (10.30)$$

eta erreakzioaren Gibbs energia askearen aldaketarekin erlazionatuta dago. Erreakzioan parte hartzen duten espezieen $\mu_i$-ak, espezieen kontzentrazioen funtzio dira, zeren, orokorrean:

$$\mu_i = \mu_i^{\theta} + RT \ln a_i \qquad (10.31)$$

non $\mu_i^{\theta}$, potentzial kimikoa baldintza estandarretan adierazteko era orokorra baita ($\mu_i^{o}$ gasen kasurako, $p^o = 1$ atm denean; $\mu_i^{*}$ solido edo likido puruen kasurako; $\mu_i^{\dagger(c)}$ edo $\mu_i^{\dagger(m)}$, solutuen kasurako, kontzentrazio estandarra $c^\dagger = 1$ molar edo $m^\dagger = 1$ molal denean). (10.31) adierazpena kontuan izanda, (10.30) adierazpena honela geratzen da:

$$E = -\frac{\sum \nu_i \mu_i}{zF} = -\frac{1}{zF}\sum \nu_i \left(\mu_i^{\theta} + RT \ln a_i\right) = -\frac{\sum \nu_i \mu_i^{\theta}}{zF} - \frac{RT}{zF}\sum \nu_i \ln a_i =$$
$$E^{o} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \qquad (10.32)$$

Adierazpen hori Nernst-en ekuazioa da, non $E^o = -\dfrac{\Delta G^o}{RT}$ baita, eta $^o$ goi-indizea elektrokimikan erabili ohi da, orokorraren ordez, baldintza estandarrak adierazteko, $a_i = 1$.

Elektrodoaren potentzialera itzuliz, neurketaren ezintasuna saihesteko era bat zera da, haren balio erlatiboa determinatzea, hots, elektrodo horrek eta erreferentziazko elektrodo batek eratzen duten zelularen potentziala neurtuz

determinatzea. Erreferentziazko elektrodoa hidrogenozko elektrodoa izan ohi da, baldintza estandarretan, erredukziozko erreakzioa hau izanik:

$$H^+(aq) + e \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2(g)$$

Elektrodoaren potentzialaren definizioaren ondorioz, $E^o_{H^+/H_2}$ adierazpena zera izango da, baldintza estandarretan dagoen hidrogenozko elektrodo baten potentziala, baldintza estandarretan dagoen beste hidrogenozko elektrodo baten aurrean jarrita, eta, potentzial hori, noski, nulua izango da, beraz,

$$\mu^o_{H^+(aq)} = \Delta G^o_f(H^+, aq) \equiv 0$$

### *10.6. ERREDOX PROZESUAK: pε-PH DIAGRAMAK*

pε-ra itzuliz, (10.24)-tik, (10.26)-tik eta (10.27)-tik ondorioztatzen denez, pε-a $E$ potentzialarekin erlazionatzen da ondoko adierazpenaren bidez:

$$p\varepsilon = -\frac{F}{2{,}303\ RT} E \qquad (10.33)$$

eta, analogiaz, balio estandarrarentzat:

$$p\varepsilon^o = -\frac{F}{2{,}303\ RT} E^o \qquad (10.34)$$

Kontuan hartuta $E$ eta $E^o$ elkarrekin erlazionatuta daudela Nernst-en ekuazioaren bidez (10.28), pε eta pε$^o$ ere elkarrekin erlazionatuta egongo dira:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^o - \frac{1}{z}\log\prod_i \{i\}^{\nu_i}$$

edo, Ox/Erred bikote bakar batentzat partikularizatuz, (10.21)-eko adibidean bezala:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^o + \frac{1}{n}\log\frac{\{Ox\}}{\{Erred\}} \qquad (10.35)$$

Erraz ondoriozta daiteke pε-ak aktibitate elektronikoa adierazten duela, baldin eta kontuan hartzen bada ezen (10.21) oreka-konstantea honela adierazita etorriko dela:

$$K = \frac{\{Erred\}}{\{Ox\}\{e\}^n} \qquad (10.36)$$

Logaritmoak aplikatuz eta –log{e} askatuz, zera lortzen da:

$$-\log\{e\} = \frac{1}{n}\frac{\ln K}{2{,}303} + \frac{1}{n}\log\frac{\{\mathrm{Ox}\}}{\{\mathrm{Re}\}}$$

eta gogoratuz ln $K$ -ren eta $\Delta G^{o}$-ren arteko erlazioa ( $\Delta G^{o} = RT \ln K$ ), eta gogoratuz, halaber, $\Delta G^{o}$-ren eta $E^{o}$-ren artekoa ( $\Delta G^{o} = -n F E^{o}$ ), goiko adierazpen hori honela geratzen da:

$$-\log\{e\} = \frac{E^{o}}{\frac{2{,}303RT}{F}} + \frac{1}{n}\log\frac{\{\mathrm{Ox}\}}{\{\mathrm{Re}\}}$$

eta, (10.34) gogoratuz, ikusi egiten da nola (10.35)-ekin bat datorren, eta, beraz, pε = –log{e} dela erakusten da. pε-aren balio altuek baldintza oxidatzaileak adierazten dituzte, eta balio baxuek, baldintza erreduzitzaileak.

Ur naturaletan, erred/ox prozesu nagusietan parte hartzen duten Ox/Erred bikoteak elementu gutxi batzuetatik datoz, konkretuki, materia biziaren deskonposaketarekin eta formazioarekin erlazionatutakoak: C, N, O, S; eta horiei gehitu egin behar zaie Fe-a eta Mn-a. 10.5. taulan, sistema akuatikoetan ohikoenak diren erredox prozesu batzuen $p\varepsilon^{o}$-ak ematen dira.

Taulan ikusten denez, erredukzio-erreakzioekin batera protoien hartzeak datoz, eta, beraz, inguru azidoetan gertatuko dira, eta inguru alkalinoetan oxidaziozkoak gertatuko dira. pε-aren balioek, beraz, pH-aren menpean eta $\frac{\{\mathrm{Ox}\}}{\{\mathrm{Erred}\}}$ ratioaren menpean egongo dira.

Sistema akuatiko naturaletan, pH-aren aldaketa-marjina estua da, eta batez besteko balioa pH = 7 da, $p\varepsilon^{o}$-aren balioak definitzeko erabilitako $\{H^{+}\} = 1$ (pH = 0) baliotik urrun dagoena. Horregatik, hain zuzen, $p\varepsilon^{o}$ erabili beharrean, sarri $p\varepsilon^{o}(aq)$-aren balioak erabiltzen da, non Ox-arentzat eta Erred-arentzat aktibitatea unitatea baita, eta protoien uretako batez besteko aktibitatea $\{H^{+}\} = 10^{-7}$ baita. $p\varepsilon^{o}$-aren eta $p\varepsilon^{o}(aq)$-aren arteko erlazioa (azken hau $p\varepsilon^{o}(w)$ moduan ager daiteke literatura anglosaxoian) berehalakoa da baldin kontuan hartzen bada ezen, erredukzio-ekuazioan $H^{+}$-ek parte hartzen dutenean, $\{H^{+}\}$ faktorea gehitu egin beharko dela oreka-konstantearen (10.36) adierazpenean, edo (10.35)-ean, pε kuantifikatzen duena, eta honela geratuko dena:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^{o} + \frac{1}{n}\log\frac{\{\mathrm{Ox}\}\{\mathrm{H}^{+}\}^{q}}{\{\mathrm{Re}\}}$$

**10.5. taula. Erredox prozesu esanguratsu zenbaiten $p\varepsilon^o$-aren balioak, sistema akuatikoetan eta 25 °C-an.**

| Erredukzio-prozesua | $p\varepsilon^o$ | $p\varepsilon^o$(aq) |
|---|---|---|
| $\frac{1}{4}O_2(g) + H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2O$ | 20,75 | 13,75 |
| $\frac{1}{5}NO_3^- + \frac{6}{5}H^+ + e \rightarrow \frac{1}{10}N_2(g) + \frac{3}{5}H_2O$ | 21,08 | 12,68 |
| $\frac{1}{2}MnO_2 + 2H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}Mn^{+2} + H_2O$ | 20,78 | 6,78 |
| $\frac{1}{2}NO_3^- + H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}NO_2^- + \frac{1}{2}H_2O$ | 14,13 | 7,13 |
| $\frac{1}{8}NO_3^- + \frac{5}{4}H^+ + e \rightarrow \frac{1}{8}NH_4^+ + \frac{3}{8}H_2O$ | 14,90 | 6,15 |
| $\frac{1}{4}CH_2O + H^+ + e \rightarrow \frac{1}{4}CH_4(g) + \frac{1}{4}H_2O$ | 6,94 | –0,06 |
| $Fe(OH)_3 + 3H^+ + e \rightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$ | 17,82 | –3,18 |
| $\frac{1}{2}CH_2O + H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}CH_3OH$ | 3,93 | –3,07 |
| $\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{5}{4}H^+ + e \rightarrow \frac{1}{8}H_2S(g) + \frac{1}{2}H_2O$ | 5,26 | –3,49 |
| $\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{9}{8}H^+ + e \rightarrow \frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O$ | 4,26 | –3,62 |
| $\frac{1}{8}CO_2(g) + H^+ + e \rightarrow \frac{1}{8}CH_4(g) + \frac{1}{4}H_2O$ | 2,86 | –4,14 |
| $\frac{1}{6}N_2(g) + \frac{4}{3}H^+ + e \rightarrow \frac{1}{3}NH_4^+$ | 4,65 | –4,68 |
| $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$ | 0 | –7,00 |
| $\frac{1}{2}HCOO^- + \frac{3}{2}H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}CH_2O + \frac{1}{2}H_2O$ | 2,83 | –7,67 |
| $\frac{1}{4}CO_2(g) + H^+ + e \rightarrow \frac{1}{4}CH_2O + \frac{1}{4}H_2O$ | –1,20 | –8,20 |
| $CO_2(g) + \frac{1}{2}H^+ + e \rightarrow \frac{1}{4}HCOO^-$ | –4,83 | –8,33 |

non q, orekan parte hartzen duen protoien kopurua baita. Adierazpen hori beste era honetan ere jar daiteke:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^o + \frac{1}{n}\log\{H^+\}^q + \frac{1}{n}\log\frac{\{Ox\}}{\{Re\}} = p\varepsilon^o - \frac{q}{n}pH + \frac{1}{n}\log\frac{\{Ox\}}{\{Re\}} \quad (10.37)$$

pH = 7 denean, $\frac{q}{n}pH$ batugaia konstantea da, $p\varepsilon^o$ konstante den moduan, eta bitzuok honela elkartu egin daitezke:

$$p\varepsilon^o(aq) = p\varepsilon^o - \frac{q}{n}7$$

10.5. taulan $p\varepsilon^o(aq)$-aren balioak ere gehitu egin dira.

10.5. taulan dauden $p\varepsilon^o$-aren balioen gaineko iruzkinekin jarraituta, sistema akuatiko naturaletan pH-tartea mugatua da, eta $p\varepsilon^o$-arena ere. Kontuan hartuta ura Lurraren gainazalean egonkorra dela, sistema akuosoetan ez dira emango haren deskonposizioa eragiten duten pε-aren balioak, hau da, ez dira egongo oxidatzeko beste balio altuak:

$$½\ H_2O \rightleftarrows ¼\ O_2 + H^+ + e$$

ez eta erreduzitzeko beste balio baxuak:

$$H_2O + e \rightleftarrows ½\ H_2 + OH^-$$

azken prozesu hori erredukzioaren baliokidea da:

$$H^+ + e \rightleftarrows ½\ H_2$$

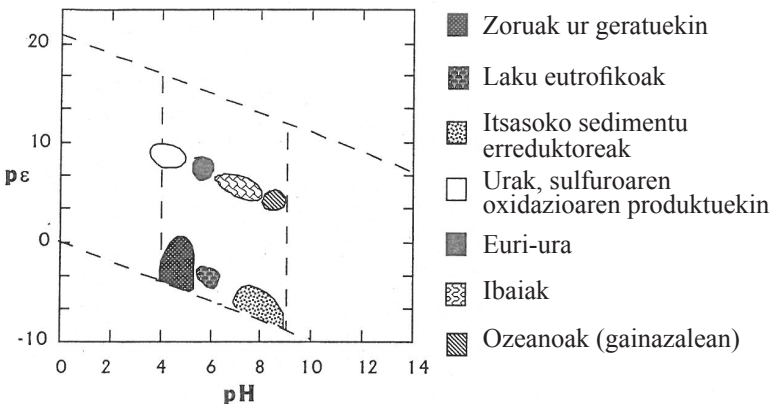
pε-en goi-mugaren balioa honela etorriko da:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^o_{(\frac{1}{4}O_2 + e + H^+)} + \log\frac{\{O_2\}^{1/4}\{H^+\}}{\{H_2O\}^{1/2}} = 20{,}75 - pH + \frac{1}{4}\log\{O_2\} \quad (10.38)$$

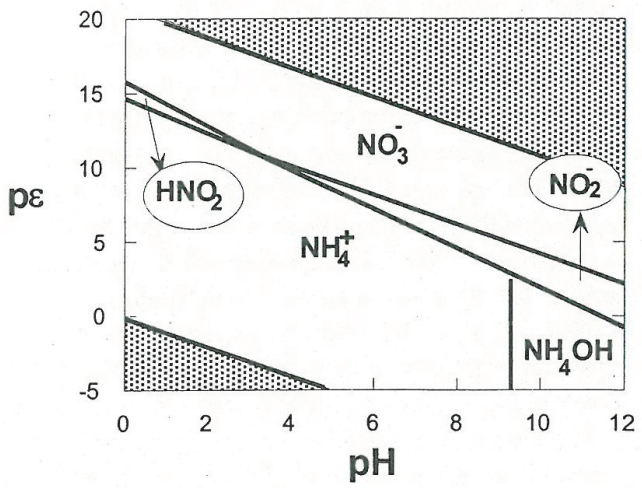
eta behe-mugaren balioa:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^o_{(H^+ + e)} + \log\frac{\{H^+\}}{\{H_2\}^{1/2}} = -pH - \frac{1}{2}\log\{H_2\} \quad (10.39)$$

10.6. irudian, pH-pε diagrama batean erakusten dira uraren egonkortasuna definitzen duten mugak, eta sistema akuatiko batzuen pε-pH domeinu tipikoak. pε-pH diagramak, Pourbaix-en diagramak dira, espezie oxidatu eta erreduzitu desberdinen nagusitasun-domeinuak definitzeko oso erabiliak. Adibide gisan, 10.7. irudian ematen da horrelako diagrametako bat, N-aren espezie batzuentzat. Bereizketa-lerroak, pH ertainen zonan espezie ionikoekin, (10.37)-tik ondorioztatutakoak dira, $p\varepsilon^o$-aren balioak 10.5. taulakoak izanik, eta $\frac{\{Ox\}}{\{Erred\}}$ erlazioa = 1 izanik.




**10.6. irudia. pε-pH domeinuak sistema akuatiko batzuentzat.**




**10.7. irudia. Pourbaix-en diagrama, N-aren zenbait espezierentzat uretan.**

Gainera, ondoko prozesuen $p\varepsilon^o$-en balioak behar dira:

$$HNO_2 + 7\ H^+ + 6\ e \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} NH_4^+ + 2\ H_2O \quad ; \quad p\varepsilon^o = 14{,}62$$

$$NO_3^- + 3\ H^+ + 2\ e \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} HNO_2 + H_2O \quad ; \quad p\varepsilon^o = 15{,}80$$

eta ondoko oreken konstanteak:

$$NH_4^+ + OH^- \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} NH_4OH \quad ; \quad \log \frac{\{NH_4OH\}}{\{NH_4^+\}} = -9{,}27 + pH$$

$$HNO_2 \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} H^+ + NO_2^- \quad ; \quad \log \frac{\{NO_2^-\}}{\{HNO_2\}} = -3{,}35 + pH$$

Erantzun beharko den hurrengo galdera zera izango da: hainbat espezie oxidatzaile eta erreduktore sistema batean eta aldi berean daudenean, zeintzuk prozesu erredox gertatuko diren. Beste baldintzatzailerik ez dagoenean, Termodinamikak definituko du afinitate handiena duen prozesua: $\Delta G$ txikienekoa, $E$ edo $p\varepsilon$ handienekoa, kasuan kasuko erreaktiboen eta produktuen kontzentrazioetan (edo aktibitateetan) eta pH-aren baldintzetan. Hala ere, jadanik adierazi denez, sistema akuatikoetako erredox prozesuak motelak dira, eta sistema naturalak baldintza dinamikoetan egoten dira, sarri orekatik urrun.

Are gehiago, eta hau ere jadanik adierazi den moduan, mikroorganismoak erredox prozesuen katalizatzaile moduan, bitartekari moduan, aritzen dira. Horrela, biziarekin berarekin erlazionatutako prozesu mota batean sartzen da: material biologikoaren sintesi-prozesuetan eta metabolismoan. Horregatik da, hain zuzen, aurreko paragrafoaren hasierako galderaren erantzuna atzeratu egiten dela, eta fotosintesiari atal bat dedikatuko zaiola, hots, biomasaren sortzailea den prozesu fotokimikoari, zeren prozesu horrek eragiten baitu, era erabakigarri batean, sistema akuatiko naturaletan gertatzen diren erredox prozesuen gainean.

## *10.7. FOTOSINTESIA*

Fotosintesia da biosferako prozesu fotokimiko garrantzitsuena. Aurreko kapituluan adierazi zenez, fotosintesi-prozesuan, eguzkiko energia, energia kimiko transformatzen da, horretarako karbono ez-organikoa materia organiko bilakatzen baita. Alderantzizko prozesuan (arnasketa) energia berreskuratu egiten da, eta energia horrek bizi-organismoen aktibitate metabolikoak bultzatzen ditu. Era sinple batean, prozesu globala era honetan adieraz daiteke:

$$n\ CO_2 + n\ H_2O \underset{\text{arnasketa}}{\overset{\text{+ eguzkiko energia}}{\rightleftharpoons}} (CH_2O)_n + n\ O_2 \qquad (9.2)$$

Biosferaren barruan, izaki autotrofoak eta heterotrofoak daude, lehenak biomasa propioa sintetizatzeko gai dira, baina ez horrela bigarrenak, hauen existentzia haien menpean dagoelarik eta, noski, elikadura-katean goi-tokiak betez. (9.2) burutzen duten autotrofoen edo fototrofoen artean daude zianobakterioak (alga berde-urdinxkak), algak, landare ez-baskularrak eta goi-landareak edo baskularrak. Sistema akuatikoetan goi-landareak ez dira ugariak, zeren eguzkiko argia ez baita ur sakonetara heltzen, geroago ikusiko denez; fitoplanktona da (termino horren barruan izaki mikroskopiko higikorrak sartzen dira, unizelularrak batzuetan) materia organikoaren ekoizpen primarioaren erantzule ia bakarra.

(9.2)-ren bidez biomasa propioa formatzeko, landareek behar dituzte abiadako material ez-organikoak, nutrienteak deituak. C, H eta O elementuak dira biomasaren elementu oinarrizkoak, karbohidratoen, koipeen eta proteinen formazioan parte hartzen dute eta. Beharrezkoak dira, halaber, kantitate txikiagoetan, N-a, proteinetan, azido nukleikoetan eta klorofilan elementu oinarrizkoa dena; P-a, fosfolipidoeetan, ATPan, ADPan eta NADPHan[16] presente dagoena; eta beste elementu batzuk aurrerago aipatuko direnak. Horregatik, fitoplanktonaren batez besteko konposizio protoplasmatikoa islatzeko, (9.2)-an adierazitako fotosintesia beste era honetan, era zehatzagoan, idazten da, Redfield-en ekuazioa deitua (N-aren iturria $NO_3^-$-a bada):

$$106\ CO_2 + 122\ H_2O + 16\ NO_3^- + PO_4^{3-} + 19\ H^+ \xrightarrow{\text{+ eguzkiko argia}} (CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 138\ O_2 \qquad (10.40)$$

Fotosintesiaren prozesua, prozesu konplexua da. Jakina da ezen eguzkiko energiaren biltzaile nagusiak klorofila berdeak direla. Zenbait klorofila daude, eta maizen agertzen direnak a eta b dira. Nukleo porfirinikoa duten molekulak dira, Mg atomo bat dutenak, 10.8. irudian erakusten den moduan. Porfirinaren eraztun-egitura aurki daiteke, halaber, beste molekula biologikoki garrantzitsuetan, hala nola hemoglobina eta $B_{12}$ bitamina (herbiboroek, hemoglobina sintetizatzeko, klorofilaren nukleo porfirinikoaz baliatzen dira). Klorofila desberdinak, elkarren artean, nukleo porfirinikoan dauzkaten ordezkatzaile desberdinez bereizten dira. Nukleo porfirinikoaren lotura bikoitz konjokatuen sistemak argia absorbatzen du

16. ATP, adenosina-5'-trifosfatoaren laburpena da, sistema biologikoetako molekula oso garrantzitsua, zeren erreakzio metabolikoetan beharrezko den energia ematen baitu. ATPak fosfato talde bat transferitzen dio erreaktibo organiko bati (eskuarki, ROH-ari):

$$ROH + ATP \rightarrow ROPO_3^{2-} + ADP$$

bitartekari fosforilatu bat ekoitziz eta ADPra (adenosina-5'-difosfato) pasatuz. Bitartekari fosforilatuak nahi den eran erreakziona dezake (energetikoki):

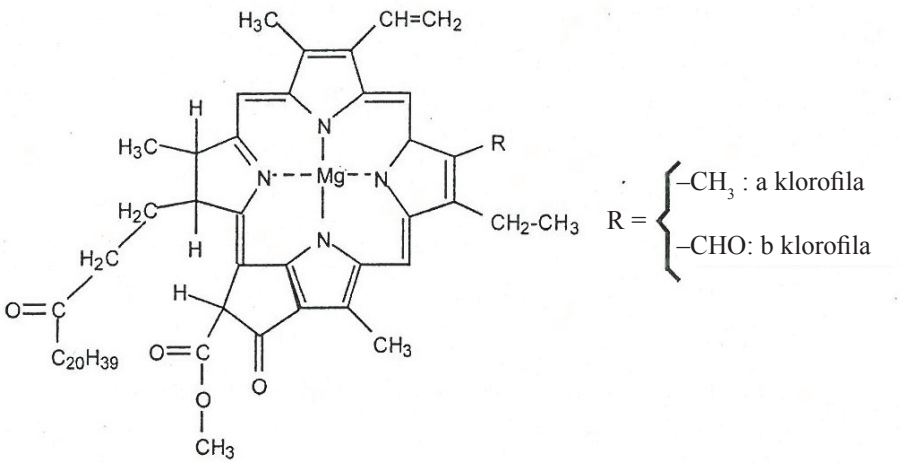
$$ROPO_3^{2-} + Z \rightarrow ROZ + PO_3^{2-}$$

NADPHk zera esan nahi du, nikotinamida eta adenina dinukleotikoaren fosfato erreduzitua. Haren funtzioa prozesu biologikoetan zera da, erreduktore moduan aritzea erredox prozesuetan:

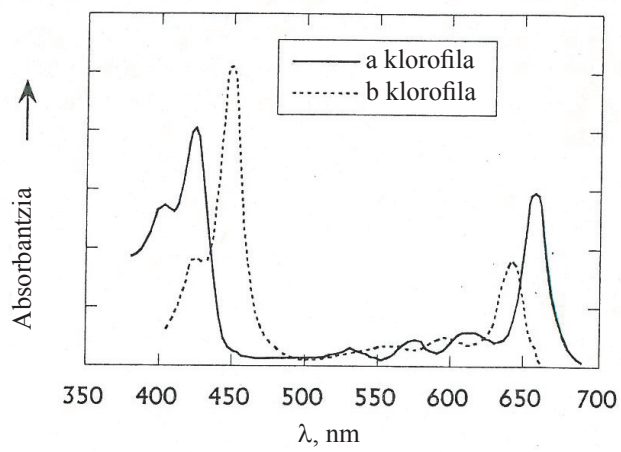
$$NADPH + \text{Oxidatzailea} \rightarrow NADP^+ + \text{Erreduktorea};$$

$$NADPH \rightleftarrows NADP^+ + 2\,e + H^+$$

($\pi \rightarrow \pi^*$ trantsizioak), laranja-gorriaren eskualdean (maximoak 650 nm eta 700 nm artean) eta more-urdinaren eskualdean (maximoak 400 nm eta 500 nm artean), eta hortik landareen kolore berdea, argi islatuaren kausaz sortzen dena (hots, argi ez-absorbatua), nagusiki berde kolorekoa dena. Absortzio-espektroak 10.9. irudian ematen dira.




**10.8. irudia. Klorofilen egitura kimikoa.**




**10.9. irudia. Klorofilen absortzio-espektro elektronikoak.**

Fotosintesiaren konplexutasunaren barruan, eta materia organikoaren sintesira heltzeko gertatzen diren dozenaka prozesuen deskripzio zehatzean sartu gabe, bi prozesu-talde nagusi bereiz daitezke, ondoko erreakzio globalen bidez deskriba daitezkeenak:

$$H_2O + ADP + P_i + NADP^+ \xrightarrow{\text{argia}} O_2 + ATP + NADPH + H^+ \quad (10.41)$$

$$CO_2 + ATP + NADPH + H^+ \rightarrow (CH_2O) + ADP + P_i + NADP^+ \quad (10.42)$$

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{argia}} (CH_2O) + O_2 \quad (10.43)$$

non $P_i$-k, ortofosfato adierazten baitu. Argiaren menpeko erreakzioek osatzen dute lehen taldea; argiaren energia ATParen formazioan eta $NAD^+$-aren erredukzioan erabiltzen da. Bigarren taldeko erreakzioak argiarekiko independenteak dira (erreakzio ilunak, terminologia biokimikoan), eta erreakzio horiek energia altua duten formak, ATP eta NADPH, baliatzen dituzte $CO_2$-a materia organikora erreduzitzeko. Nahiz eta goiko prozesu horiek aldi berean gertatu, haien azalpena errazteko ondoko prozesu sekuentzialak berezituko dira:

*i*) Uraren deskonposizioa, protoien formazioarekin.

*ii*) Prozesu fotorreaktiboak: transmisio elektronikoa.

*iii*) Fotofosforilazioa.

*iv*) $CO_2$-aren asimilazioa.

$NADP^+$-aren erredukziorako beharrezko diren elektroiak, entzimatikoki katalizatutako uraren oxidaziotik datoz:

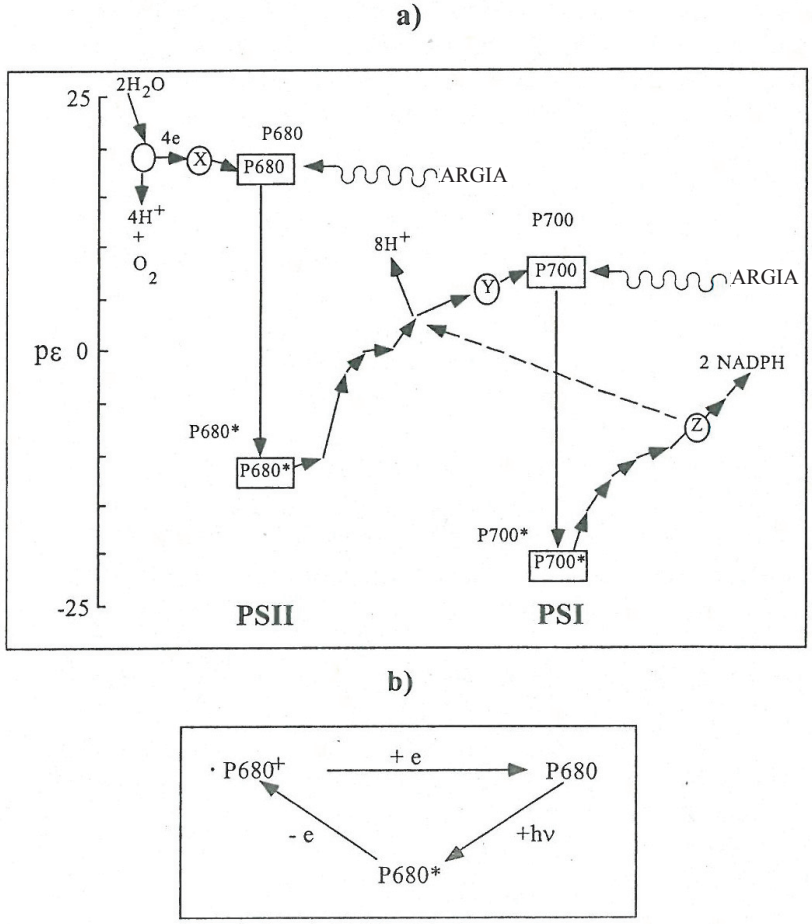
$$2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e \quad (10.44)$$

Ikusten denez, $O_2$-a askatu egiten da, azkenean atmosferara helduko dena, protoiak eta elektroiak formatzen dira, eta hurrengo prozesu motara transferituko dira; prozesu mota horri, dituen berezitasunengatik, atal propio bat eskainiko zaio.

## *10.8. TRANSMISIO ELEKTRONIKOA ETA FOSFORILAZIOA*

Fotosintesia koroplasto izeneko organulu berezitu batzuetan gertatzen da; konkretuki, prozesu fotokimikoak egitura mintz-antzekoetan gertatzen dira (mintz tilakoideak); mintzok, kloroplastoen barnealdean kokatuak, bortizki tolestuta daude eta ondoko hauek osatuta: klorofilak, beste pigmentu batzuek, mintzaren materialak eta proteina zenbaitek. Bi sistema fotosintetiko dira ezagunak, PSI eta PSII, funtzioan antzekoak direnak, baina elektroien garraiatzaile desberdinak dituztenak. Sistema fotosintetikoek absorbatutako argi-energia elektroiak garraiatzeko erabiltzen da, erredukzio-potentzial handiagoko osagaietatik erredukzio-potentzial txikiagoko beste osagai batzuetara, espontaneoki gertatuko litzatekeen kontrara, hain zuzen.10.10a) irudian irudikatzen da PSI eta PSII sistema fotosintetikoetan argiaren harrapaketarekin hasitako fluxu elektronikoa, Z eskema deiturikoa, zeinek bitartekari desberdinen

erredox maila erakusten baitu. Prozesua, PSI eta PSII sistemen P700 eta P680 zentro erreaktiboetan, hurrenez hurren, gertatzen da. P700 eta P680 zentro erreaktiboek izen hori hartzen dute zeren uhin-luzera horietan, 700 nm-tan eta 680 nm-tan, hurrenez hurren, mintzean gehien absorbatzen baitu klorofilaren konfigurazio berezi batek (molekula-bikote bat, proteina desberdinekin eta beste pigmentu batzuekin lotuta). Klorofilak, egoera naturalean, erreduktore ahulak dira, baina egoera eszitatuetan erreduktore bortitzak dira. Oxidatzen direnean, energia berreskuratzen dute; haien oxidazio-erredukzio zikloa eskematikoki erakusten da 10.10b) irudian, P680rako eta adibide moduan.




**10.10. irudia.** ***a*) Transmisio elektroniko fotoinduzituaren Z eskema.**
***b*) P680 zentro aktiboaren erredox zikloa.**

Prozesua hasten da X emaileak elektroi-transferentzia bat egiten dionean forma oxidatuari, $^{\bullet}P680^{+}$ erradikal-katioiari, eta hori, elektroia onartzen duenean, funtsezko egoerara pasatzen da. Azken horrek orain fotoi bat absorbi dezake, eta egoera elektroniko eszitatura, P680*-ra, pasatu ahal izango du, bortizki erreduktorea dena. P680*-tik abiatutako transferentzia elektronikoa bitartekari desberdinetan zehar gertatzen da, interes biokimikoa dutenak, baina hemengo testuingurutik kanpokoa, Y-raino iritsi arte, hau da, Cu-a duen proteina bateraino (plastozianina). Y-ren forma erreduzituak elektroia bigarren zentro erreaktibora transmititzen du, $^{\bullet}P700^{+}$-a, hain zuzen, eta transferentziazko eta azido-base prozesuen beste sekuentzia baten bidez, Z-raino heltzen da, ferredoxinaraino (S-a eta Fe-a dituen proteina bat), eta horren era erreduzituak garraio elektronikoaren sekuentzia amaitzen du, $NADP^{+}$-a erreduzituz. Prozesuaren ematiza netoa hau da:

$$2\ NADP^{+} + 4\ e + 2\ H^{+} \xrightarrow{+\ \text{argia}} 2\ NADPH \qquad (10.45)$$

non, 4 elektroiko, 2 $NADP^{+}$ erreduzitzen diren. Halaber, prozesuan zehar protoien gradiente bat gertatzen da, mintzaren kanpoaldeko matrize akuosoren eta mintzaren barnealdeko espazio akuosoaren artean. Urak askatutako protoiak (4 $H^{+}$) eta $P680^{*}$-an hasitako transferentzia elektronikoaren bidean (8 $H^{+}$), mintzaren barne aldeko atal akuosoan metatzen dira. Protoi-gradientea areagotzeko zentzu berean ari da goiko (10.41) erreakzioa, zeren beharrezko diren bi protoiok mintzaren kanpoaldeko inguru akuosotik hartzen baitira. Protoien kontzentrazio-gradienteak fosforilazio-erreakzioaren katalisi entzimatikoa eragiten du, kasu honetan, zeren argiaren absortzioaz dependitzen baitu, hots, *fotofosforilazioaz*:

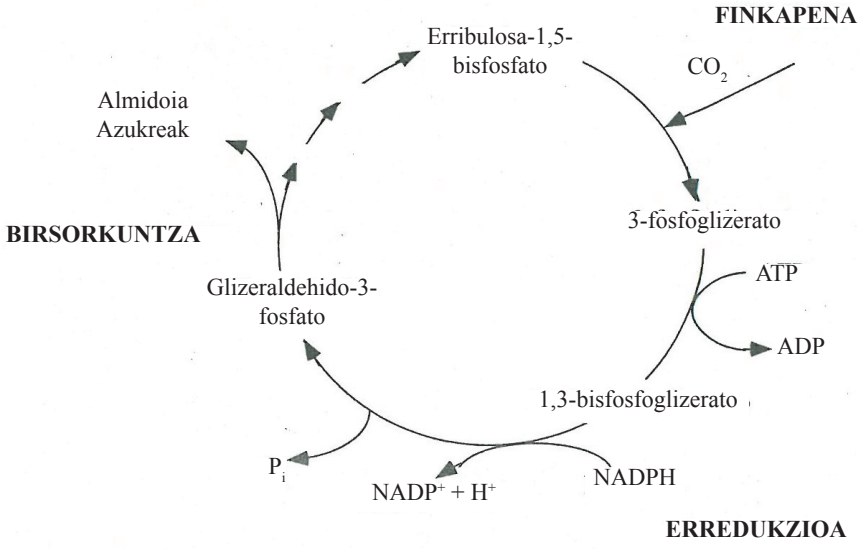
$$2\ ADP + 2\ P_i \rightarrow 2\ ATP \qquad (10.46)$$

## *10.9. ERREAKZIO FOTOINDEPENDENTEAK*

Gorago aipatu denez, fotosintesiaren bigarren faseko erreakzioak argiarekiko independenteak dira (biokimikaren terminologian, erreakzio ilunak), eta erreakzio horiek prozesu fotodependenteetan sorturiko energia altuko formak, ATPa eta NADPHa, baliatzen dituzte $CO_2$-a materia organikora erreduzitzeko. Karbohidratoen formazioa kloroplastoetan ere gertatzen da, tilakoide mintzaren kanpo-inguru akuosoan. Entzimek katalizatutako ziklo bat da, hainbat izen hartzen dituena: fosfapentosa ziklo erreduzitzailea, Calvin zikloa, karbonoaren erredukzioaren ziklo fotosintetikoa, $C_3$ zikloa... Edozein kasutan, zikloaren segida ondoko hau da: 1.- $CO_2$-aren finkapena; 2.- Finkatutako $CO_2$-aren erredukzioa; 3.- Bitartekarien birsorpena.

$CO_2$-a zelula fotosintetikoetaraino zuzenki difunditzen da, eta, zikloaren lehen pauso batean, molekula organiko batean finkatzen da (erribulosa-1,5-bisfosfato): prozesu hori prozesu itzulezina da, eta Rubisco entzimak katalizatzen du. Entzimak bi forma ditu, bata aktiboa eta bestea inaktiboa. Forma aktiboak ondoko hauek behar ditu: argia, $CO_2$-a, $Mg^{2+}$ eta pH egokia matrize akuosoarentzat. Lortutako

produktua, 2 molekula 3-fosfoglizerato dira. Bigarren partean, erredukzio-atalean, ATPak 3-fosfoglizeratoa fosforilatzen du, eta 1,3-bisfosfoglizerato bilakatzen da, eta ondoren, molekula hori, NADPHak erreduzituta, glizeraldehido-3-fosfato (G3P) bilakatzen da. G3Paren atal bat hexosen sintesian erabiltzen da, baina atal handiena hasierako materialaren birsorkuntzan erabiltzen da, hots, erribulosa-5-fosfatoaren birsorkuntzan. 10.11. irudian ematen da ziklo hori.




**10.11. irudia. $CO_2$-aren finkatze-zikloa.**

Ez dira ematen tarteko etapa desberdinak, ezta prozesuan zehar presente dauden entzima desberdinen deskripzioa ere. Jadanik adierazita dagoenez, bai Rubisco entzimaren aktibitatea, bai zikloan parte hartzen duten beste entzimen aktibitateak, pH-aren eta $Mg^{2+}$-aren kontzentrazioaren funtzio dira, eta horiek biek, beren aldetik, elektroiak garraiatzen dituzten konplexu garraiatzaileen aktibitateen menpean daude, eta horregatik karbohidratoen sintesiaren tasa, ATParen eta NADPHaren sintesiaren abiadurarekin koordinatuta dago. Zikloaren ekuazio globala ondoko hau da:

$$3\ CO_2 + 9\ ATP + 6\ NADPH + 3\ H_2O \rightarrow 9\ ADP + \\ + 6\ NADP^+ + 8\ P + G3P(DHAP) \qquad (10.47)$$

Prozesu fotodependenteetan sorturiko ATParen eta NADPHaren kopuruak ekimolekularrak dira: (10.42) eta (10.41) ekuazioak, hurrenez hurren; ez da horrela gertatzen (10.47)-an erabiltzen diren kopuruekin. (10.43)-ko estekiometria-eza, 10.10. irudiko elektroien garraio-prozesuak aldatuz lortzen da, hain zuzen *elektroien garraio zikliko* delakoaren bidez, non ferredoxinak (irudiko Z) ez baitio elektroia ematen NADPari, baizik eta elektroiak segidan atzerantz egiten baitu, P700*-a erreduzituz. Elektroiaren atzera egitearen prozesu hori irudian gezi etenaren bidez

adierazten da eskematikoki. Horrela ATParen ekoizpena gehitu egiten da NADPHrik ekoitzi gabe. Mekanismoaren modalitate hau noiz gertatzen den $NADP^+$/NADPH erlazioaren bidez dator definituta.

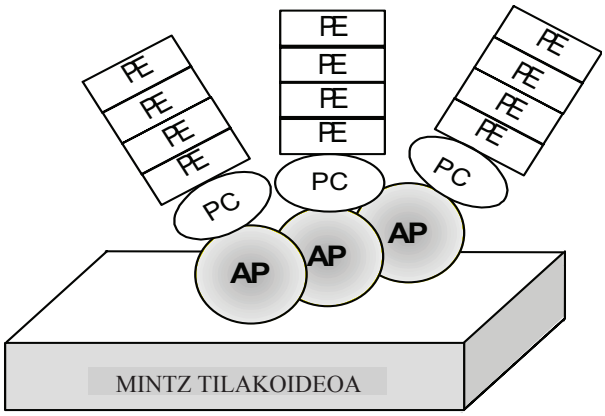
G3P-a ($HOC–CHOH–CH_2OPO_3^{2-}$) edo haren isomeroa, DHAP-a, (dihidroxiazetona fosfatoa: $CH_2O–CO–CH_2OPO_3^{2-}$), $CO_2$-aren 3 molekularen asimilaziotik datozen molekula txikienak dira, $C_3$ ziklo fotosintetikoaren amaierako produktua. Energetikoki altuak dira, daukaten fosfato taldea dela-eta, eta horrek haien ondorengo kondentsazio-erreakzioak ahalbidetzen ditu, horrela azukreen, almidoiaren edo zelulosaren formazioa bideratuz. Organismo fototrofo guztietan ez da gertatzen produktu fotosintetiko txikiena $C_3$-a izatea; haietako batzuetan produktu txikienak 4 karbono atomo ditu, eta 4 molekula $CO_2$-aren asimilaziotik dator. Horiek *$C_4$ zikloa* jarraitzen dute, hemen deskribatuko ez dena, eta, noski, 10.11. irudian eskematikoki emandako $C_3$ zikloa ez bezalakoa izango da, baina berarekin erlazionatuta dago. Goi-landareen artean, $C_4$-en artekoak hauek daude: artoa, azukre-kanabera, sorgoa eta klima beroetako beste batzuk; $C_3$ dira, aldiz, garia, arroza, soja, arbolak eta klima epeleko beste landare batzuk.

## *10.10. ILUMINAZIOA ETA NUTRIENTEAK*

(9.2)-k adierazten duenez, biomateria sintetizatu ahal izateko argi-energia, eta dagozkien material ez-organikoak, egotea behar-beharrezkoa da. Prozesu fotosintetikoaren etekin energetikoa baxua da organismo fototrofo batean. Organismoak jasotzen duen argi-energiaren % 80 kloroplastoetara iristen da, eta klorofilek (atal urdinak eta gorriak, 10.9. irudian erakutsi zen moduan) soilik erdia absorbatzen dute, gutxi gorabehera. Soilik absorbaturiko energiaren % 30 bilakatzen da energia kimiko eta azken horren parte bat arnasketa-prozesuan eta organismoaren beste aktibitate metabolikoetan erabiltzen da.

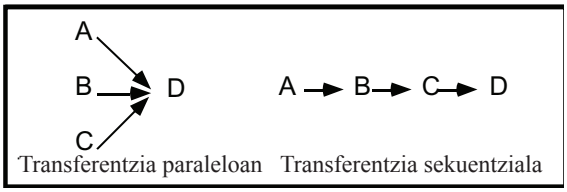
Zehazki, $C_4$ organismoen kasuan, atal hori % 40raino irits daiteke, eta horietan etekin globala honako hau izango da: $0,8 \times 0,5 \times 0,3 \times 0,4 = 0,07$, hau da, % 7ko etekina, gutxi gorabehera, eta $C_3$ landareetan oraindik txikiagoa da (erdiaren ingurukoa).

Aurrera segitu aurretik, tartetxo bat egitea komenigarria da, organismoek beren prozesu fotosintetikoetarako baliatzen duten erradiazioaren gainean. Aurreko ataletan adierazi da nola organismo fototrofoetan, klorofilez gain, beste pigmentu batzuk dauden. Zehazki, alga urdinetan eta gorrietan fikoeritrina, fikozianina eta alofikozianina agertzen dira. Aniztasun horren zergatia zera da, erradiazioa, klorofilena baino uhin-luzeren tarte zabalagoetan, absorbatzeko. Zehazki, aipatutako pigmentuek, a klorofilak baino uhin-luzera laburragoetan absorbatzen dute. Pigmentu horiek konplexu surpramolekularretan taldekatzen dira, fikobilisoma izena hartzen dutenak, non pigmentuak geruzetan kokatzen baitira, erradialki hedatuz, egitura semiesferiko bat antolatuz, 10.12. irudian eskematizatu nahi den moduan.



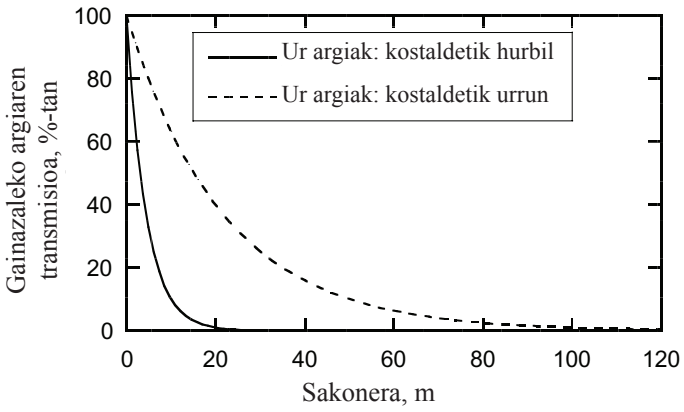

**10.12. irudia. Fikobilisoma baten sekzioa: PE: fikoeritrina; PC: fikozianina; AP: alofikozianina.**

Fikobilisoma mintz tilakoideora ainguratzen da, bi egitura horiek partekatzen duten proteina baten bidez. Fikopigmentuek absorbatutako energia, a klorofilara transferitzen da, hura baita sistema fotosintetikoak energiaz hornitzen dituena. Suposatzen da pigmentuaren auzo molekulen arteko energia-transferentzia gertatzen dela Forster mekanismo baten bidez, dipolo-dipolo interakzioz. Baldin klorofilarainoko transferentziaren efizientzia % 100 balitz, absorbatutako energia guztia erreakzio-gunean metatuko litzateke. Hala ere, baliteke egoera eszitatuetatik beste dekaimendu-prozesu batzuk gertatzea, hala nola fluoreszentzia. Printzipioz, badiruri bi direla energiaren transferentzia-erak hiru fikopigmentuetatik klorofilaren talde kromoforora: transferentzia paraleloa edo transferentzia sekuentziala:




non A, B eta C: PE, PC eta AP fitopigmentuak baitira, hurrenez hurren; eta D, a klorofila baita. Paraleloan egiten den transferentziaren mekanismoan, pigmentu bakoitzak zuzenean transferitzen dio energia klorofilari; aldiz, transferentzia sekuentzialean, hiru donor-acceptor (emaile-hartzaile) konbinazio agertzen dira: A→B; B→C eta C→D. Teknika modernoak baliatuz (fluoreszentzia pikosegundotako eszitazioarekin, eta denboran korrelazionatutako fotoien kontaketarekin), 25 pikosegundoko erresoluzioak lortu dira, eta horrela posible izan da aipatutako pigmentuen fluoreszentziako espektroak erresolbitzea, eta zera demostratzea, gutxienez *Porphyrium cruentum* delako alga gorrian, eta *Anacystis nidulans* delako alga urdinean, energiaren transferentzia sekuentziala dela.

Sistema kolektiboetara, sistema akuosoetara, itzuliz, urak argia absorbatzen du, sistema akuatikoetan presente dauden hainbat solutuk egiten duten moduan. 10.12. irudian ematen da argiaren intentsitatearen aldaketa sakonerarekin, bi sistema akuatiko tipikotan: itsaso irekia, ur garbiekin, eta itsasoa, garbia ere, baina kostaldetik hurbil (jeneralean partikulak esekita dituena). Lehen kasuan, 150 m-ko sakoneran, 200 m-koan gehienez, argiaren intentsitatea gainazalekoaren intentsitatearen % 1 baino gutxiago izateraino murrizten da; bigarren kasuan, sakonera hori hamarka metro batzuetakoa baino ez da.




**10.13. irudia. Argiaren intentsitatearen aldakuntza sakonerarekin, bi sistema akuatikotan.**

Aipatu beharrik ez dago sakonera horietatik behera ez direla aurkitzen ez goilandarerik ezta beste organismo fototroforik ere. Zona afotikoak dira, gainazaleko geruzen kontrara, hauek eufotikoak baitira, argia hartzen dutenak, alegia. Kontuan izanik ezen ur ozeanikoen proportzio handiak, % 90 baino handiagoak, 200 m-ko sakonera baino handiagoa duela, zona produktibo fotosintetikoa hidrosferaren atal minimo batera murriztuta dago. Fotosintesiaren tasak argiaren intentsitatearen ia proportzionalak dira, eta, argi-intentsitateak oso altuak direnean, saturazio-maximo bat lortzen da, zeren organismoen kopurua —eta, azken batean, zentro aktiboen kopurua— mugatuta baitago. Noski, fitoplanktonaren hazkunde-abiadura maximoa izango da gainazalaren hurbiltasunean, eta zona eufotikoko fitoplankton guztia ezingo denez kokatu gainazalaren hurbiltasunean, fitoplanktonaren kontzentrazio-gradiente bat sortuko da ur-zutabe batean. Baldin ura irabiatua edo astinduta badago, ur-zutabea nahastu egingo da eta fitoplanktonaren kontzentrazioa konstante mantenduko da. Baldintza horietan, hau da, baldin geruza uniforme horren altuera txikiagoa bada zona fotikoaren altuera baino, orduan biomasaren ekoizpena positiboa izango da, eta sintesiak gainditu egingo ditu arnasketaz eginiko galerak. Irabiatutako edo astindutako geruza zona fotikoa baino sakonagoa bada, orduan biomasaren etekin netoa negatiboa izango da, eta, egoera iraunkorra bada, biomasa agortu egingo da.

Fotosintesirako beharrezko diren materialen gainean, (10.40) ekuazioak argitu egiten du C, H, O, N eta P direla elementu esentzial gailenak, eta makronutriente izena hartzen dutenetarikoak dira. Argitu egin zen, halaber, nola agertzen ziren, prozesu fotosintetikoaren deskripzioan, beste elementu batzuk: Mg-a, klorofilaren konposizioan; Cu-a, plasmozianinan; Fe-a eta S-a, ferredoxinan... 10.6. taulan adierazten dira elementu makro eta mikronutriente desberdinak, beraien forma egonkorrenak sistema akuatikoetan, eta beraien batez besteko kontzentrazioak ur gezatako eta itsasoetako sistemetan.

**10.6. taula. Elementu makro- eta mikronutrienteak: haien presentzia sistema akuatikoetan.**

MAKRONUTRIENTEAK

| Elementuak | Espezieak | Kontzentrazioa, mM | |
|---|---|---|---|
| | | Ibaiak | Ozeanoak |
| C | $HCO_3^-$ | 1,0 | 2,8 |
| O | $H_2O$ | 55 000 | 55 000 |
| H | $H_2O$ | 110 000 | 110 000 |
| N | $NO_3^-$ | * | * |
| P | $HPO_4^{2-}$ | * | * |
| S | $SO_4^{2-}$ | 0,11 | 28 |
| K | $K^+$ | 0,048 | 10 |
| Mg | $Mg^{2+}$; $MgSO_4$ | 0,15 | 53 |
| Ca | $Ca^{2+}$; $CaSO_4$ | 0,33 | 10 |

MIKRONUTRIENTEAK

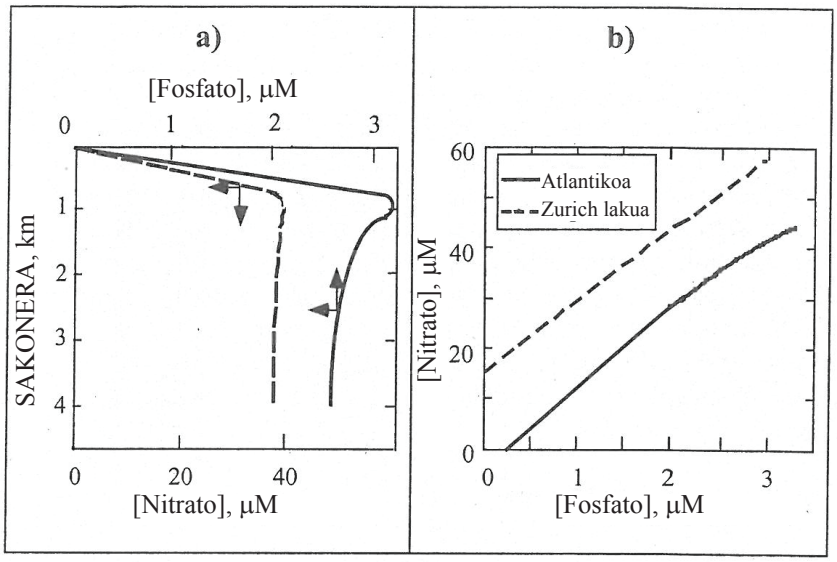
| Elementuak | Espezieak | Kontzentrazioa, mM | |
|---|---|---|---|
| | | Ibaiak | Ozeanoak |
| Fe | $Fe(OH)_3$ | $7{,}2 \times 10^{-4}$ | $1{,}8 \times 10^{-5}$ |
| Mn | $Mn^{2+}$; $MnCl^-$ | $1{,}5 \times 10^{-4}$ | $2{,}0 \times 10^{-6}$ |
| Si | $Si(OH)_4$ | 0,17[a] | $8{,}1 \times 10^{-2}$ [a] |
| Cu | $CuCO_3$; $CuOH^+$;$Cu^{2+}$ | $2{,}4 \times 10^{-5}$ | $6 \times 10^{-5}$ [a] |
| B | $B(OH)_3$; $B(OH)_4^-$ | $1{,}7 \times 10^{-3}$ | 0,42 |
| Zn | $ZnOH^-$; $Zn^{2+}$ | $4{,}6 \times 10^{-4}$ | $4{,}1 \times 10^{-4}$ [a] |
| Mo | $MoO_4^{2-}$ | $5 \times 10^{-6}$ | $1{,}1 \times 10^{-4}$ |
| Cl | $Cl^-$ | 0,22 | 550 |
| Na | $Na^+$ | 0,31[a] | 470 |
| V | $H_2VO_4^-$; $HVO_4^{2-}$ | $2 \times 10^{-5}$ | $4 \times 10^{-5}$ [a] |
| Co | $Co^{2+}$; $CoCO_3$ | $3 \times 10^{-6}$ | $4{,}1 \times 10^{-7}$ [a] |

* Hauen kontzentrazioak testuan iruzkinduko dira.

[a] Zenbait testutan adierazten diren eta desados dauden balio desberdinen batezbestekoak dira.

Orokorrean, iluminazioaren eta tenperaturaren baldintza egokien pean, biomateriaren formazio-abiadura nutrienteen kontzentrazioarekiko proportzionala izango da. Biomateriaren konposizioan, (10.40)-n adibide moduan argituta, C, H, O, N eta P elementuek atomo-atomo erlazio konstanteetan parte hartzen dute, konkretuki, eta Redfield-en arabera, C:H:O:N:P::106:263:110:16:1. Erlazio horiek hedatu egin daitezke eta beraien barnean sartu sistema akuatiko baten biomasan parte hartzen duten enparau makronutrienteak eta mikronutrienteak. Sistema akuatikoaren eskualde eufotikoan elementu baten beste elementuekiko kontzentrazio erlatiboa Redfield-en erlazioan espero daitekeena baino txikiagoa denean, elementu horrek mugatu egingo du biomasaren ekoizpena, hots, elementu biomugatzailea izango da. Sistema akuatikoetan dauden nutriente desberdinen kontzentrazioen azterketa egiterakoan, zera ondorioztatzen da: O, H eta C makronutrienteak uretatik eta $CO_2$-tik lortzen direla. Lehenak, hots, urak, inguru akuatikoa osatzen du, eta bigarrena (10.1) orekatik, hots, atmosferako $CO_2$-aren eta disolbaturiko $CO_2$-aren orekatik, dator, oreka hori nahiko bizkorra izanik inguru akuatikoetan aktibitate fotosintetikoetarako beharrezkoa diren $CO_2$ kantitateak beti aurkitu ahal izateko. Enparau makronutrienteek, N-a eta P-a salbu (aurrerago arituko gara horiez), sistema akuatikoetan kontzentrazio erlatibo nahiko altuak dauzkate beharrezkoak diren kantitateak gainditzeko, eta antzeko gauza gertatzen da mikronutrienteekin, salbu eta Si-arekin espezifikoak diren ekosistema batzuetan (Si-a fitoplanktonaren konposizioan ohikoak diren alga diatomeoen eskeletoaren osagaia da). Sistema akuatikoen nitrogenoaren eta fosforoaren kontzentrazioen analisiek behaketa hauetara daramate:

1.- Aldakuntza handiak dituzte sakonerarekin, Ozeano Pazifikoarentzat 10.14a) irudian eskematikoki erakusten den moduan. (9.2)-ren arabera, orekan dagoen ekosistema batean, biomateriaren formazio-tasaren eta haren suntsipen-tasaren artean (arnasketa) egoera estazionarioa lortuko da, egoera hori aldakorra izango da estratu akuatikoaren arabera, zeren gainazalean fotosintesiaren abiadura maximoa izango baita, nutrienteetako batzuk agortzeraino irits daitezkeelarik, eta, aldiz, organismoak hiltzean, haien hondarrak murgildu egingo dira eta materia organikoa deskonposatu egingo da, nutrienteak inguru akuatikora itzuliz, eta haien kontzentrazioa handiagotuz eskualde akuatiko ez-superfizialetan. Konkretuki, N-aren eta P-aren batez besteko kontzentrazioak, itsasoko sistemetan, 20-40 μM eta 1-2,5 μM, hurrenez hurren, diren artean, eta ur gezatako sistemetan 2 edo 3 aldiz txikiagoak diren artean, batez besteko kontzentrazio horiek, gainazaleko uretan, mila aldiz txikiagoak izateraino murriztu egin daitezke, elementu biomugatzaile gisan aritzeraino.




**10.14. irudia. *a*) [N]-aren eta [P]-aren aldakuntza sakonerarekin Ozeano Pazifikoan; *b*) [N]-aren eta [P]-aren arteko erlazioa Ozeano Atlantikoan eta Zurich lakuan.**

2.- Nahiz eta nitrogenoaren eta fosforoaren kontzentrazioak sakonerarekin eta urtaroarekin (aktibitate fotosintetikoa) aldatu, eta (batez beste) ur gezatako sistemetan baxuagoak izan itsasoko sistemetan baino, [N]/[P] erlazioa, praktikan, konstante mantentzen da baldintza natural desberdinetan, haren balioa, Redfield-en erlazio teorikotik, 16/1, beti hurbil. Portaera hori 10.14b) irudian adierazten da, non irudikatu egin baitira ur gezatako sistema batean (Zurich lakua) eta Ozeano Atlantikoan egindako makina bat kontzentrazioren neurketen doitze-kurbak. Irudiak ematen du, halaber, sistema akuatikoetan elementu bitzuok aurki daitezkeen kontzentrazio-tartea. Puntu honetara iritsita, hausnarketa bat egitea komeni da: Sistema akuatikoetako N/P erlazioaren iraunkortasuna biotaren konposizioaren ondorio bat al da ala izaki bizidunak al dira eboluzionatu dutenak halako eran non haien biomasaren konposizioa inguruaren konposiziora moldatu egin den? Testuinguru horretan, eta P-aren jatorria bakarra den artean, eta fosfatodun mineraletatik datorren artean, egiaztatu egin da ezen, P-a ugaria den sistemetan, alga berde-urdinak garatu egiten direla, atmosferako nitrogeno ugaria finkatzeko gai direnak, eta horrela 16/1 erlazioa orekatu.

3.- 10.14b) irudiak argitzen du, halaber, portaera bat, unibertsala ez bada ere, bai nahiko orokorra dena, hots, ur gezatako sistemetan P-a dela elementu biomugatzailea, eta itsasokoetan N-a dela.

4.- Itsas zutabearen ohiko egoera nahasten duen fenomeno bat *surgentzia* izenekoa da. Haizeak kostaren paraleloa jotzen duenean gertatzen da, gainazaleko urak ozeanoaren barnealdera eramanez, eta horiek ordezkatzeko ur sakonagoek haien

tokia hartzen dute, hotzagoak eta nutrienteetan aberatsagoak direnak. Zona horietan nutrienteak azaleratzea zera ekartzen du, fitoplanktona eta elikadura-katearen goi-elementuak ugaritzea, eta horregatik eskualde hauek dira ekosistema emankorrenak eta arrantza-leku garrantzitsuenak.

5.- Kapitulu honetan, agian testuingurutik kanpo bada ere, zera esango da, sistema akuatiko batean P ugariaren agerpenak algen hazkunde bizkorra eragiten duela, eta «algen loratze» bat gertatzen dela, sistemaren eitea aldatuz, zopa berdaire baten itxura hartzen duelarik. Ur gezatako sistemetan eutrofizazioraino eraman dezake, kontaminatzaileek eragindako efektuen artean aztertuko den fenomenoa berau, nahiz eta nutrienteen ekarpenen soberakina prozesu naturalen ondorio izan. Horren gainean, eta testuingurutik kanpo hau ere, komeni da «marea gorriak» izeneko fenomenoa aipatzea: fenomeno hori ziklikoa da, halandaze kolore gorridun alga-multzo baten loratzea geratzen da, neurotoxinak egozten dituztenak, eta kostaren inguruko faunaren biztanle batzuetan ondorio hilgarriak dituztenak, eta horrekin batera itxura eta usain desatseginak agertzen dira hondartzetan. XX. ilustrazioan ematen da era horretako gertaera baten lagina, Ipar Itsasoko Alemaniako kostaldean gertatua, 2000ko abuztuan.

Hurrengo atalera pasatu aurretik, eta prozesu fotosintetikoen laburpen gisan, ondoko zehaztapenak egitea komeni da. Lehen eta behin, eta prozesu fotosintetikoaren etekinaren gainean, jadanik adierazi da $C_4$ landareena, tenperaturaren eta nutrienteen baldintza aproposenetan. Tenperatura ezegokiek eta nutrienteen gabeziak sistema akuatikoetan, edo urarena sistema terrestreetan, zera eragiten dute, fotosintesiaren efizientzia energetikoa, globalki kontsideratuta, % 1 baino baxuagoa izatea. Bigarren tokian, merezi du aipatzea sistema akuatikoen ekoizpen fotosintetikoaren izaera estazionala. Aurreko kapituluan aztertu zen tenperaturaren aldaketa urtaroekiko, 9.4. eta 9.6. irudietan irudikatu zen moduan, eta azpimarratu egin zen inbertsio-prozesuen garrantzia nutrienteen eta oxigenoaren hornikuntzan nahaste-geruzarako. Halaber, eguzkitiko irradiazioaren intentsitateak eta denborak aldaketa zikliko bat segitzen dute, 3.3. eta 3.4. irudietan kuantitatiboki erakutsi zen moduan. Ezaugarri estazional bitzuen ondorioa zera da, produktibitate fotosintetikoak ere portaera zikliko bat jarraitzen duela, eta hori, era labur batean, erakusten da 10.7. taulan ur gezatako sistema batentzat, zeinean epilimnionaren (nahaste-geruzaren) altuera, sistemaren sakonera baino txikiagoa den. Aipatu behar den hirugarren puntua zera da, aktibitate fotosintetikoak, hein batean, elementuen distribuzioa definitzen duela sistema akuatikoetan, 10.14. irudiak agerian utzi zuen moduan N-arentzat eta P-arentzat. Testuinguru horretan, fotosintesiak zona eutrofikoak $O_2$-z gainsaturatzen ditu eta pH-a igotzen du —(9.2)-ko edo (10.36)-ko $CO_2$-a, disoluzioetako espezie karboniko errepresentatiboenetik dator, hau da, $HCO_3^-$ ioitik: $HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$ ((10.1) gehi (10.2), kontrako zentzuan)—, eta, oraindik garrantzitsuagoa dena, materia organikoa ekoizten du, eta horrek eragiten ditu eta baldintzatzen ditu sistema akuatikoetan gertatzen diren erredox prozesu gehienak; horien azterketa hurrengo atalean egingo da.

**10.7. taula. Ekoizpen fotosintetikoaren izaera estazionala ur gezatako sistema batean[a]**

| Urtaroa | Nutrienteen maila | Argi kopurua | Ekoizpen fotosintetikoa | Iruzkinak |
|---|---|---|---|---|
| Uda | Baxua | Altua | Baxua | Nutrienteek mugatua |
| Udagoiena | Hazkorra | Txikiagotuz doa | Altua | Argiaren gutxipenak geldiarazten du algen ugaritzea |
| Negua | Altua | Baxua | Baxua | Argiak mugatua |
| Udaberria | Txikiagotuz doa | Hazkorra | Altua | Nutrienteen eskasiak geldiarazten du algen ugaritzea |

[a](Laws, 1993), egokitua.

***10.1. adibidea***

*Biomateriaren sintesi-prosesuek eta haren suntsipen-prozesuek (arnasketa) ingurumen akuatikoaren alkalinitatean duten eragina.*

pH < 6 duten sistema akuatikoetan, espezie karboniko maioritarioa $H_2CO_3$-a da ($CO_2 \cdot H_2O$) (ikus 10.2. irudia), eta fotosintesia eta arnasketa definitzen dituzten prozesuak (9.2)-ren forma erraztu honetaz adieraz daitezke:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows CH_2O + O_2$$

edo/eta Redfield-en ekuazio orokorraren bidez, nitrogenoaren iturria $NO_3^-$-a denean:

$$106\ CO_2 + 122\ H_2O + 16\ NO_3^- + H_2PO_4^- +$$

$$+ 17\ H^+ \xrightarrow{\text{+eguzkiko argia}} \text{Protoplasma} + 138\ O_2$$

edo/eta haren analogoa, nitrogenoaren iturria $NH_4^+$-a denean:

$$106\ CO_2 + 106\ H_2O + 16\ NH_4^+ +$$

$$+ H_2PO_4^- \xrightarrow{\text{+eguzkiko argia}} \text{Protoplasma} + 106\ O_2 + 15\ H^+$$

Bi ekuazio horiek zera erakusten dute: nitrogenoaren iturria nitratoa denean, inguruko protoien kopurua gutxitu egiten dela, uraren alkalinitatea (17/106) baliokidetan handiagotuz, fotosintetizatutako karbono mol bakoitzeko, (10.21)-ak erakusten duenenez; eta nitrogenoaren iturria amonio ioia denean, alkalinitatea (15/106) baliokidetan gutxitu egiten dela, formatutako karbono organikoaren mol bakoitzeko. Tarteko pH-etan, 6 < pH < 9, espezie karboniko nagusia $HCO_3^-$-a da, eta goiko hiru ekuazioak ondoko hauek bilakatzen dira:

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows CH_2O + O_2$$

$$106\ HCO_3^- + 16\ H_2O + 16\ NO_3^- + H_2PO_4^- +$$
$$+ 17\ H^+ \xrightarrow{\text{+eguzkiko argia}} \text{Protoplasma} + 138\ O_2$$

$$106\ HCO_3^- + 16\ NH_4^+ + H_2PO_4^- +$$
$$+ 91\ H^+ \xrightarrow{\text{+eguzkiko argia}} \text{Protoplasma} + 106\ O_2$$

eta erakusten dute alkalinitatea handiagotu egiten dela biomateria ekoizten denean, eta kasu honetan, N nutrientearen jatorria zein den kontuan hartu gabe. pH basikoagoak dituzten sistema akuatikoetan (probabilitate gutxikoak direnak), espezie karboniko nagusia $CO_3^{2-}$-a da, eta biomateriaren formazio-suntsipen ekuazioen forma sinplea hau da:

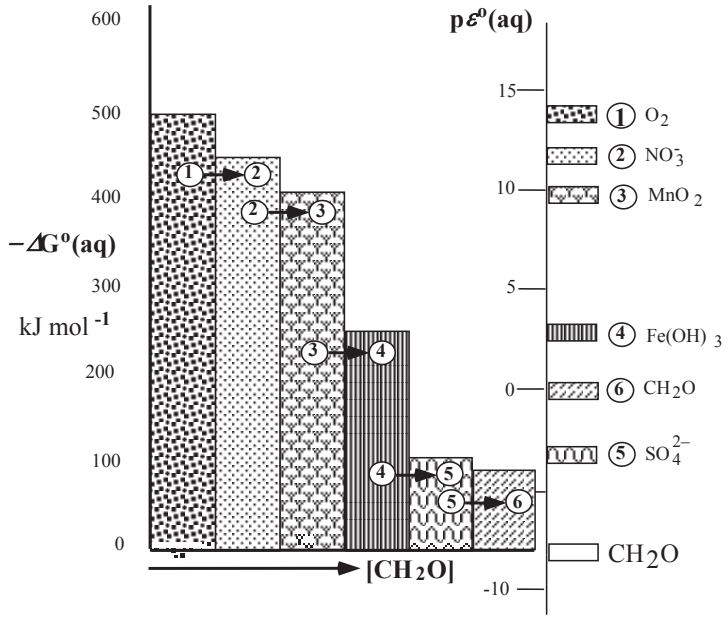
$$CO_3^{2-} + 2\ H^+ \rightleftarrows CH_2O + O_2$$

eta horrek adierazten du fotosintesiak sistema akuatikoaren alkalinitatea bortizki gehitzen duela.

## *10.11. ERREDOX PROZESUAK SISTEMA AKUATIKOETAN: BAKTERIOAK KATALIZATZAILE GISA*

Aurrerago adierazi zen moduan, zenbait espezie oxidatzaile eta erreduzitzaile elkarrekin eta aldi berean dauden sistemetan zeintzuk erreakzio gertatzen diren jakiteko orduan, termodinamika izango da afinitate handieneko prozesua definituko duena, eta hori izango da $\Delta G$ txikiena duen prozesua, eta hori, (10.24)-ren arabera, $E$ edo $\Delta p\varepsilon$ handienekoa izango da, kontsideratzen diren pH-aren baldintzetan eta erreaktiboen eta produktuen kontzentrazioetan (aktibitateetan). Hala ere, atal honen hasieran esandakoaren arabera, sistema akuatikoetan gertatzen diren erredox prozesuak motelak dira, eta sistema naturalak baldintza dinamikoetan daude, sarri askotan orekako egoeratik urrun, prozesuen zinetika mikroorganismoek baldintzatuta egonik. Jakina denez, sistemen bilakaera energia minimoko produktuetara joatea da. Konkretuki, eta atmosferan gertatzen diren prozesu kimikoen azterketetan ondorioztatu zen moduan, erreaktiboen «bilakaera» espontaneoa forma oxidatuetarantz joatea da. Horrela, karbonodun konposatuek, zenbait urratsetako prozesuetan, oxidazio-egoera maximora heltzen dira: $CO_2$-a; nitrogenoaren eta sufrearen oxidoak, forma oxidatu finaletara (disoluzioan) heltzen dira: azido nitrikoa eta sulfurikoa, hurrenez hurren. Antzera gertatzen da disoluzioan. Desberdintasuna honetan datza: prozesu atmosferikoak, oro har, erradikal askeen bidez gertatzen direla, eta disoluzioan prozesuak oxidazio-erredukziozkoak direla.

Baldin eta biomateriak disoluzioan duen bilakaera adibidetzat hartzen bada (C-aren forma erreduzitua, fotosintesiaren bidez prozesu ez-espontaneo batean sortua, eta, ondorioz, energia-kontsumitzailea), biomateria hori oxidatzeko joera izango du. 10.5. taula ikusterakoan, $\Delta G$-ren balio negatiboena lortuko da erredukzio-potentzial handiena duen oxidatzailearekin, $O_2$-arekin alegia. Biomateriaren ($CH_2O$, era laburtuan adierazita) oxidazio-prozesua, oxigenoa presente dagoenean, arnasketa aerobikoaren prozesua da, (9.2)-an jadanik adierazia. Sistema natural batean, presente dagoen oxigeno-kantitate maximoa (saturazio-kontzentrazioa) Henry-ren legeak definitzen duena izango da, eta 5.1. taulan $O_2$-arentzat agertzen den $H$-aren balioa kontuan hartua, eta atmosferako $O_2$-aren presio partziala kontuan hartuta (1.1 taula), eta horien arabera, eta 25 °C-an, $[O_2] = 1{,}28 \times 10^{-3} \times 0{,}2095 = 2{,}7 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}$ izango da, eta hori izango da oxigenoak oxida dezakeen biomateria-kantitate maximoa. Baldin sistema akuatikoan materia organikoaren kantitatea handiagoa bada, sistemak presente dagoen oxigenoa agortu egingo du: ondorioz, baldintza anaerobioak gertatuko dira. Hala ere, biomateriaren oxidazio-prozesuak jarraitu egingo du, sisteman presente dauden beste oxidatzaileek eragindako ondoz ondoko oxidazioekin. Prozesuaren segida-izaera hori 10.15. irudian aurkeztu nahi izan da, non materia organikoaren elkarren ondoko oxidazio-prozesuen $\Delta G°$(aq) balioak ematen baitira.




**10.15. irudia. $\Delta G°$(aq)-ren balioak 25 °C-an, biomateriaren oxidazioarentzat, sistema akuatikoetan.**

Adierazitako balioak pH = 7 balioarentzat dira ((aq)-an inplizitua dagoena), eta aktibitateak unitatearen berdinak direnean, salbu eta $Fe^{2+}$, $Mn^{2+}$ eta $NO_3^-$ ioientzat: horientzat balio errealistagoak hartu baitira, hau da, kontzentrazioak $1 \times 10^{-6}$ M izan dira, eta, zehatz hitz eginez gero, haien balioak $\Delta G$(aq) dira, eta ez $\Delta G°$(aq). Arnasketa aerobikoaren prozesuaren ondoren,

$$CH_2O + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O; \qquad \Delta G°(aq) = -502 \text{ kJ mol}^{-1},$$

oxidazio anaerobikoak datoz, hurrenez hurren:

$$CH_2O + \frac{4}{5}NO_3^- + \frac{4}{5}H^+ \rightarrow CO_2(g) + \frac{2}{5}N_2(g) + \frac{7}{5}H_2O \;;\; \Delta G^o(aq) = -499 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH_2O + 2\,MnO_2(s) + 4\,H^+ \rightarrow CO_2(g) + 2\,Mn^{2+} + 3\,H_2O; \quad \Delta G^o(aq) = -411 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH_2O + 4\,Fe(OH)_3(s) + 8\,H^+ \rightarrow CO_2(g) + 4\,Fe^{2+} + 11\,H_2O; \quad \Delta G^o(aq) = -255 \text{ kJ mol}^{-1}$$

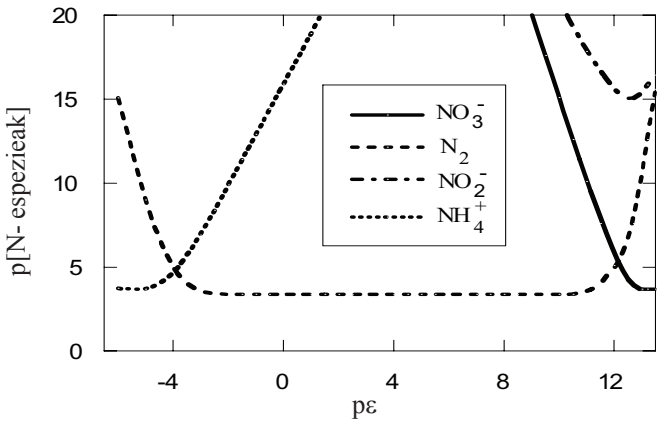
$$CH_2O + \frac{1}{2}SO_4^{2-} + \frac{1}{2}H^+ \rightarrow CO_2(g) + \frac{1}{2}HS^- + H_2O \;;\; \Delta G^o(aq) = -105 \text{ kJ mol}^{-1}$$

eta goiko oxidatzaile horiek agortuta, hartzidura-prozesua gerta daiteke (hots, erredox prozesu hura, non bai oxidatzailea eta bai erreduzitzailea biak, konposatu organikoak diren):

$$\frac{1}{2}CH_2O + \frac{1}{2}CH_2O \rightarrow CO_2(g) + CH_4(g); \quad \Delta G^o(aq) = -93 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ikusten denez, prozesu horietan guztietan etekin energetikoa, era mailakatuan eta etengabe, gero eta txikiagoa da.

Sistema akuatikoetako beste erredox prozesuen talde garrantzitsu bat nitrogenoaren konposatuekin erlazionatutakoak dira. 10.7. irudian erakutsi zen sistema akuatikoetan presente dauden nitrogenoaren espezie batzuen Pourbaix-en diagrama. Ez zen sartu $N_2$-a, hau da, espezie egonkorrena eta ugariena. Jadanik §7.6 atalean sartu zen nitrifikazio (oxidazio) eta desnitrifikazio (erredukzio) prozesuen eskema bat (7.13. irudia), non nitrogenoak, bi zentzuetako prozesuetan: $NO_3^- \rightleftarrows NO_2^- \rightleftarrows N_2 \rightleftarrows NH_4^+$, bere balentzia +5-etik –3-raino alda baitezake, eta nitrogenoa bitarteko espezieetan ager baitaiteke, hala nola $N_2O$-a, jatorri ozeanikoa duena, bere garaian aipatu zen moduan. 10.16. irudian ematen dira aurreko oreketako espezieen kontzentrazioak pε-en funtzioz, eta pH = 7 denean. Irudi horretan, –log{espezie} moduan adierazi dira, pH-arekin edo pε-arekin egiten den antzera.




**10.16. irudia. Nitrogenoaren espezie desberdinen orekako kontzentrazioen aldaketa, pε-aren funtzioz, 25 °C-an, pH =7 denean.**

Komeni da adieraztea, halaber, ezen C-a, materia organikoan erakusten duen oxidazio-egoera ertainaz gain —$CH_2O$ moduan adierazita—, beste egoera ertainetan ere agertzen dela, hala nola $CH_3OH$ edo $HCOO^-$; espezie horien erredukzio-potentzialak jadanik adierazi ziren 10.5. taulan, eta paper garrantzitsua dute sistema akuatikoetan gertatzen diren hainbat erredox prozesutan.

Kapitulu honetan nabarmendu da mikroorganismoak direla erredox prozesuetan askatutako energia baliatzen dutenak, haien sintesi-premietarako (mikroorganismo berriak) zein premia metabolikoetarako. Organismoek ez dute egiten termodinamikoki galarazita dagoen inolako prozesurik, soilik katalizatzaile moduan dihardute, soilik elektroien transferentzia-prozesuetan dira bitartekari. Kontuan hartuta erredox prozesuak oso desberdinak direla, arnasketa aerobiko batetik hasita (bere baitan erreakzio entzimatikoen serie konplexu bat barneratzen duen prozesua, fotosintesiarekin gertatzen den moduan), inguru erreduzitzaile ahulki energetikoetan gertatzen diren prozesuetaraino, nitxo ekologikoak askotarikoak dira eta beti organismo egokiak topatzen dira. 10.8. taulan, eta adibide gisan, sistema akuatikoetan gertatzen diren erredox prozesu garrantzitsuenetako batzuk ematen dira, eta haiek katalizatzen dituzten mikroorganismoak.

**10.8. taula. Erredox prozesu batzuen mikroorganismo katalizatzaileak, sistema akuatikoetan.**

| Prozesua | Erreakzioa | Mikroorganismoa |
|---|---|---|
| Sulfatoaren erredukzioa | $SO_4^{2-} \rightarrow H_2S(g)$ | *Desulfovibrio* |
| Sulfatorainoko oxidazioa | Aerobioak<br>$H_2S \rightarrow S \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$<br>Anaerobioak | Sufrebakterio kolorgeak<br>Sufrebakterio berdeak eta purpurak |
| $HCO_3^-$-aren erredukzioa | $HCO_3^- \rightarrow CH_4(g)$ | *Methanobacterium* |
| Hartzidura | $2\ CH_2O \rightarrow CH_4 + CO_2$ | *Methanobacterium, methanobacillus, methanococcus, methanosarcina* |
| Metanoaren oxidazioa | $CH_4 \rightarrow CH_3OH \rightarrow HCHO \rightarrow HCOOH \rightarrow CO_2$ | *Methanomonas* |
| $N_2$-aren finkapena* | $3\ CH_2O + 2\ N_2 + 3\ H_2O + 4\ H^+ \rightarrow 3\ CO_2 + 4\ NH_4^+$ | *Azotobacter, Clostridium,* Zianobakterioak |
| Nitrifikazioa | $NH_3 + 3/2\ O_2 \rightarrow H^+ + NO_2^- + H_2O$<br>$½\ NO_2^- + ¼\ O_2 \rightarrow ½\ NO_3^-$ | *Nitrobacter* |
| Desnitrifikazioa | $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \rightarrow NH_4^+$ | Hainbat, etapa bakarrean<br>Hainbat, zenbait etapatan |
| $Fe^{2+}$-aren oxidazioa | $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ | *Ferrobacillus, Gallionella, Sphaerotilus* |

* $N_2$-aren finkapena, ongarri sintetikoen gabezian, prozesu biokimiko garrantzitsua da, landareen hazkunderako esentziala, lurrean *Rhizobium* bakterioak katalizatzen duena, leguminosoen sustraiekin prozesu sinbiotiko batean.

## *10.12. BESTE PROZESU FOTOKIMIKO BATZUK SISTEMA AKUATIKOETAN*

Aurreko kapitulu batzuetan behatu zen nola troposfera inguru bortizki oxidatzaile bat zen, non kontaminatzaileak degradatu egiten baitira elkarren ondoko prozesuen segida batean; eta segida horren hasiera OH, $HO_2$ eta $NO_3$ erradikalek egindakoa, horietako asko fotokimikoak direnak (ikusi, puntu honen gainean, §3.1, eta gogoratu, halaber, §3.2an garatutako fotokimikaren printzipioak). Kapitulu honetan, atal batzuk dedikatu zaizkio sistema akuatikoetan gertatzen den prozesurik garrantzitsuenari, hots, biomateriaren sintesiari, non eguzkiko erradiazioak eginkizun gailen bat betetzen duen. Ez da hori, noski, sistema akuatikoetan gertatzen den prozesu fotokimiko bakarra, zeren sistema hauek, troposferan gertatzen denaren antzera, autogarbitzeko ahalmena dute, bertara heltzen diren kontaminatzaileak degradatzeko ahalmena. Troposferan eta hidrosferan gertatzen diren prozesu hauen desberdintasuna erreakzio-mekanismoak dira, lehen kasuan, eskuarki erradikalen bidezkoak, eta bigarren kasuan, nagusiki oxidazio-erredukziozko natura duten mekanismoen bidezkoak.

Zehatzago, 300 eta 500 nm arteko eguzkiko erradiazioaren energiak egokiak dira molekulen lotura batzuk apurtzeko, bai organikoak eta bai ez-organikoak, sistema akuatikoetan presente daudenak, eta uhin-luzeren tarte hori da haietan gertatzen diren erreakzio fotokimiko gehienen kausatzailea. Klasikoki, erreakzio fotokimikoak erreakzio zuzenetan eta erreakzio ez-zuzenetan klasifikatzen dira. Lehen kasuan, aztertzen den konposatuak fotoi bat absorbatzen du, egoera eszitatu batera pasatuz, eta egoera hori desaktibatu egiten da hainbat prozesu primariotan zehar, fisikoak edo/eta kimikoak, §3.2an aztertu zirenak. Zehatzago, 3.3. irudian erakutsi zen egoera eszitatuen desaktibazioak eragindako erreakzio kimiko nagusien diagrama bat. Erreakzio fotokimiko ez-zuzenetan, ez da interesa duen konposatua erradiazioa absorbatzen duena, baizik eta beste espezie kromoforo batek, eta azken horren desaktibazioaren produktua da interesa duen konposatuarekin erreakzionatzen duena. Segituan adieraziko dira sistema akuatikoetako erredox prozesu fotokimiko zuzen garrantzitsuenak, eta gero, jadanik erreakzio fotokimiko zuzenen printzipio zinetikoak §3.2an eman zirenez, lerro batzuk erreakzio ez-zuzenei dedikatuko zaizkie, eta, halaber, prozesu mota hauek duten garrantziari ere. Bukatzeko, iruzkin batzuk egingo dira sistema akuatikoetan fotorreakzio heterogeneoek duten garrantziari buruz.

i) Prozesu fotokimiko zuzenak

Garrantzitsuak dira trantsizio-metalen erredox zikloetan eta konposatu organikoen degragazioan. Lehenen adibide bat, $Fe^{3+}$-aren fotoerredukzioa da, gainazaleko ur azidoetan, non $Fe^{3+}$-aren espezie maioritarioa $FeOH^{2+}$ baita ($2,5 < pH < 5$):

$$FeOH^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + 2\ OH^{\bullet} \qquad (10.48)$$

eta prozesu horren abiadura-konstantea, $9{,}6 \times 10^{-4}$ $s^{-1}$ baita. Bigarrenen gainean, fotodegradazio zuzena lehen ordenako zinetiketan zehar gertatzen ohi da (Pagni eta Sigman, 1999), eta 10.9. taulan, adibide gisan, ematen dira fotolisiaren abiadura-konstanteak eta etekin kuantikoak substantzia organiko batzuentzat, kontaminatzaile moduan bereziki esanguratsuak direnak, hurrengo kapituluan erakutsiko den moduan.

**10.9. taula. Fotolisi-konstanteak eta etekin kuantikoak kontaminatzaile organikoentzat, uretan [a].**

| Kontaminatzailea | $k \times 10^5$, $s^{-1}$ | $\Phi \times 10^3$ |
|---|---|---|
| Antrazeno | 9,8 | 3 |
| Bentzopireno | 15 | 8,9 |
| Difenilmerkurio | 1,0 | 56 |
| Metilparation | 0,09 | 0,17 |
| Paration | 0,08 | 0,15 |

[a] (Brezonik, 1994)

ii) Erreakzio fotokimiko ez-zuzenak

Fotorreakzio ez-zuzen baten mekanismo sinplifikatua honela adieraz daiteke:

$$C + h\nu \rightarrow C^* \rightarrow X$$

$$X + Q_i \xrightarrow{k_{Q_i X}} P_i$$

$$X + R \xrightarrow{k_R} \text{Produktua(k)}$$

non C, erradiazioa absorbatzen duen molekula kromoforoa baita, X-raino desaktibatuz (sentsibilizadorea, fotorreaktibo bat, uretan fotooxidatzaile bat edo fotorreduktore bat izan ohi dena), eta interesa duen erreaktiboarekin, R, (kontaminatzailea) erreakzio fotokimiko ez-zuzena eragiten duena, eta sistema akuatikoaren beste osagaiekin, $Q_i$, beste prozesu bimolekular batzuetan parte har dezakeena (energiaren transferentziak edo erreakzio kimikoak).

Iluminazio-baldintza jakinetan, $I$, X fotorreaktiboaren formazio-abiadura, haren desagertze-abiaduraren berdina izango da, baldintza estazionarioak lortuz:

$$I\,\Phi = \Sigma\, k_{Qi,X}[Q_i][X] + k_R[R][X]$$

non $\Phi$, fotorreaktiboaren formazioaren etekin kuantikoa baita, eta [X], haren kontzentrazio estazionarioa. Baldintza horietan, R kontaminatzailearen erreakzio-abiadura (suntsipena) hauxe izango da:

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_R[X][R] = \frac{k_R}{k_R[R] + \Sigma k_{Q_i X}[Q_i]}[R]I\Phi$$

eta, noski, kontaminatzailearen kontzentrazioaren funtzio zuzena, eta iluminazioaren funtzio zuzena ere, eta $Q_i$ espezieen presentziaren funtzio inbertsoa. Iluminazioaren intentsitatearen gainean, jadanik erakutsi da, 10.3. irudian, haren bilakaera sistema akuatikoen sakonerarekin. Itsas sistema batean, ohitura da erreakzio fotokimiko baten «zona fotokimikoa» definitzea, hots, sakonera maximoa non argiaren intentsitatea, gainazaleko intentsitatearen % 0,1era erreduzitzen baita. Zona hori, erradiazioaren uhin-luzeraren funtzioa da, zeren eta uhin-luzera txikiagoa denean, erradiazioa sarkorragoa baita. Goian aipatu den eta interesa duen zona fotokimikoa, 400 nm-ko uhin-luzeran, 6 eta 30 m artean kokatzen da, eta 300 nm-ko erradiazioarentzat nahiko sakonagoa da. Dimentsio horiek adierazten dute ezen interesa duten prozesu fotokimiko gehienak gainazalaren hurbiltasunean gertatzen direla, metro gutxi batzuetako ur-geruza batean.

Sistema akuatikoen erreaktibitatean, prozesu fotokimiko ez-zuzenek duten garrantziaren jatorria, formatzen diren fotorreaktiboen naturan datza, horietako askok izaera oxidatzailea edo erradikala baitute, hau da, erreaktibitate altukoak dira. 10.10. taulan horietako batzuk ematen dira, haien jatorria diren prozesu fotokimikoekin.

**10.10. taula. Ur naturaletan formatutako konposatu batzuk, eta haiek formatzeko prozesu fotokimikoak [a].**

| Espezie erreakitiboa | | Ekoizpen-prozesua |
|---|---|---|
| Izena | Formula | |
| Oxigeno singletea | $O_2(S_1)$ | Kromoforo organikoek sentikortua (azido humikoak) |
| Superoxido erradikal anioia | $\bullet O_2^-$ | Fe(III)-aren konplexuen fotolisia |
| Hidroxilo erradiala | $\bullet OH$ | Fe(III)-aren hidroxokonplexuen, $NO_3^-$-aren, $NO_2^-$-aren eta $H_2O_2$-aren fotolisia |
| Hidroperoxilo erradikala | $HO_2^\bullet$ | $^\bullet O_2^-$-aren protonazioa; MODaren oxidazioa * [b] |
| Peroxilo erradikalak | $RO_2^\bullet$ | MODaren fotolisia |
| Hidrogeno peroxidoa | $H_2O_2$ | MODaren oxidazioa* |
| Elektroi solbatatua | $e(aq)^-$ | MODaren fotoionizazioa |

[a] (Stumm eta Morgan, 1996) eta (Faust, 1999), egokitua ; [b] MOD = Materia Organikoa Disoluzioan.

Ikusten denez, kromoforo garrantzitsuena disoluzioan dagoen materia organikoa da, eta taulan sartu diren erradikal-espezie batzuk ($OH^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$, $RO_2^{\bullet}$, $NO_3^{\bullet}$ omititu egin dira) edo espezie neutro batzuk ($H_2O_2$, $O_3$ omititu egin dira, sinplizitatearen kariaz), atmosferako kontaminatzaileen degradazioaren kausatzaileak dira. Noski, substantzia horien fase akuosoko iturriez gain, iturri gehigarri bat troposfera da, disolbagarritasun-oreken bidez, eta Henry-ren konstanteen bidez kuantifikatuta datozenak, 5.1. taulan eman zirenak. Uretan, espezie horien erreakzio-mekanismoak erredox prozesuak dira, aipatu den moduan, eta elektroien transferentzia-prozesuetan duten erreaktibititate probablea (eginkizun oxidatzailea), haien $p\varepsilon^0$-en balioekin artez lotuta egongo da. 11.10. taulan ematen dira fotorreaktibo batzuen erredukzio-prozesuen $p\varepsilon^0$-aren balioak. Balio horiek erakusten dute hidroxilo eta nitrato erradikalen izaera oxidatzaile bortitza, batez ere sistema akuatikoetan presente dauden beste oxidatzaile batzuekin erkatzen direnean, eta 10.5. taulan eman zirenak.

**10.11. taula. Sistema akuatikoetako fotorreaktiboen $p\varepsilon^0$-aren balioak, 25 °C-an.**

| Erredukzio-prozesua | $-p\varepsilon^0$ |
|---|---|
| $\bullet O_2^-(g) + H_2O + e \rightarrow HOO^- + OH^-$ | 4,2 |
| $\bullet OH + e \rightarrow OH^-$ | 28,9-32,3 |
| $\bullet OH + H^+ + e \rightarrow H_2O$ | 43,8-48,2 |
| $HO_2^{\bullet} + H^+ + e \rightarrow HOOH$ | 25,0-25,4 |
| $HO_2^{\bullet} + H^+ + e \rightarrow HOOH$ | 13,0 |
| $RO_2^{\bullet} + H^+ + e \rightarrow HOOH$ | 24,8 |
| $NO_3^{\bullet} + e \rightarrow NO_3^-$ | 38,9-45,6 |

Hala ere, (4.1) gogoratuz, eta $OH^{\bullet}$ erradikala erreferentzia hatuz, zeren eta haren kontzentrazioa sistema akuatikoetan oso txikia baita ($10^{-18}$ eta $10^{-15}$ M artekoa, sistema gezetako gainazaleko uretan, eta $10^{-19}$ eta $10^{-17}$ M artekoa itsas sistemetako uretan), eta suposatuz MODen oxidazio-prozesuen abiadura-konstantea $10^{10}$ $M^{-1}\cdot s^{-1}$ ordenakoa dela (hots, difusioak kontrolatutako prozesuen muga maximoa), MODen batez besteko bizitza, OH erradikalen aurrean, 1,2 eta 1.200 urte artekoa da, ur gezatan; eta 120-12.000 urte artekoa itsasoko uretan. Beraz, kontaminatzaileen degradazioan, fotolisi zuzenak efizienteagoak dira sistema akuatiko naturaletan fotolisi ez-zuzenak baino, zeren eta fotorreaktiboen formazioan ez baita energiarik galtzen, nahiz eta, erreakzio fotoez-zuzenak globalki kontuan hartzen direnean (fotorreaktibo guztienak, asko direnak), kontaminatzaileen erreaktibitatea zabalkiro dibertsifikatzen den (Faust, 1999).

iii) Erreakzio fotokimiko heterogeneoak

Fotosintesiaren azterketaren hasieran aipatu zenez, prozesu primarioak PSI eta PSII fotosistemetan gertatzen dira, mintz tilakoideoetan kokatuta daudenak; prozesu horiek sistema akuatikoetan gertatzen diren erreakzio fotokimikoen adibide dira. Baina ez dira adibide bakarrak, zeren eta sistema akuatiko naturaletan, disolbatutako materiaz gain, partikulak ere baitaude, eta horiek prozesu fotokimikoetan parte har dezakete. Eskuarki, bi mekanismo mota bereiz daitezke (Stumm eta Morgan, 1996): batzuetan, kromoforo organikoak edo ez-organikoak, partikulen gainazaletan adsorbatuta daude edo partikulekin konplexuak eratzen dituzte, erradiazioa absorbatzen dute eta ioi metalikoaren sareari elektroi bat transferitzen diote. Horiek dira metal multibalenteen oxidoen disolbatze selektiboen kasua, hala nola burdina eta manganesoa. Bigarren motan, metalen oxidoz edo sulfuroz osatutako partikuletan, erdieroale moduan dihardutenak, gainazalean gertatzen den erradiazioaren adsortzioak kargaren banaketa bat eragiten du, eta erdieroalearen gainazalean gune oxidatzaileak eta gune erreduktoreak sortu. Omititu egiten da, haien espezifizitate handiagatik, prozesu fotokatalitiko heterogeneoen adibideen zerrenda, erreferentzia hauetan topa daitekeena: (Rodríguez eta Marín, 1999), (Stumm eta Morgan, 1996); eta prozesu horiek uren purifikazioan duten aplikazioa hemen topa daiteke: (Rajeshwar eta Ibáñez, 1996) eta (Bahnemann, 1999).

## *ERREFERENTZIAK*

Bahnemann, D. (1999): "Photocatalytic Detoxification of Polluted Waters", in P. Boule (ed.), *The Handbook of Environmental Photochemistry Vol. 2, Part L, Environmental Photochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 285-351.

Brezonik,P. L. (1994): *Chemical Kinetics and Process Dynamics in Aquatic Systems,* Lewis, Boca Raton.

Faust, B. C. (1999): "Aquatic Photochemical Reactions in Atmospheric, Surface, and Marine Waters: Influences on Oxidant Formation and Pollutant Degradation", in P. Boule (ed.), *The Handbook of Environmental Photochemistry Vol. 2, Part L, Environmental Photochemistry*", Springer-Verlag, Berlin, 101-122.

Harrison, R. M.; de Mora, S. J.; Rapsomanikis, S. eta Johnston, W. R. (1991): *Introductory Chemistry for the Environmental Sciences*, Cambridge University Press, Cambridge.

Laws,E. A. (1993): *Aquatic Pollution. An Introductory Text*, 2. ed., Wiley Interscience, New York.

Lueker, T. J.; Dickson, A. G. eta Keeling, C. D. (2000): *Mar. Chem.*, **70**, 105-119.

Mojica Prieto, F. eta Millero, F. J. (2002): Geochimica et Cosmochimica Acta, **66**, 2.529-2.540.

Millero, F. J.; Pierrt, D.; Lee, K.; Wanninkhof, R.; Feely, R.; Sabine, C. L.; Key, R. M. eta Takahashi, T. (2002): *Deep-Sea Research, Part I: Oceanographic Research Papers*, **49**, 1.705-1.723.

Neal, C. (2001): *Sci. Total Environ.*, **265**, 99-113.

Neal, C.; Reynolds, B. eta Robson, A. J. (1999): *Sci. Total Environ.*, **243**, 233-241.

Pagni, R. M. eta Sigman, M. E. (1999): "The Photochemistry of PAHs and PCBs in Water and in Solids", in P. Boule (ed.), *The Handbook of Environmental Photochemistry Vol. 2, Part L, Environmental Photochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 139-179.

Rajeshwar, K. eta Ibáñez, J. (1996): *Environmental Electrochemistry. Funda-mentals and Applications in Pollution Abatement*, Academic Press, San Diego.

Rodríguez, J. M. eta Marín, R. (1999): *Fisicoquímica de Aguas*, Ediciones Díaz de Santos, Madril.

Stumm, W. eta Morgan, J. J. (1996): *Aquatic Chemistry*, 3. ed., Wiley Inters-cience, New York.

# 11. Kontaminazioa sistema akuatikoetan

## *11.1. KONTAMINATZAILEEN SAILKAPENA*

Aurreko bi kapituluetan sistema akuatikoen orekak aztertu dira baldintza «natural»etan. Horiek inplikatzen dute hainbat substantziaren presentzia uretan: $CO_2$, $N_2$, $O_2$, ioi desberdinak eta erredox sistemak, eta beraien arteko eta organismo biziekiko interakzio multzo bat. Espezie horiek uretan barneratzen ziren eurietako uren bidez, lurrazaleko mugimenduen bidez... Hala ere, humanitateak, dituen aktibitate anitz eta desberdinen kausaz, hondarren kantitate oso handiak ekoizten ditu, batzuk gaseosoak —eta horietariko batzuk kontaminazio atmosferikoaren erantzuleak direnak dira, eta, jalkitze-prozesuengatik eta euriek arrastatuak izanik, sistema akuatikoetara iristen dira—; beste hondar batzuk solidoak dira, eta beste batzuk likidoak, eta bitzuek, tratatuta zein tratatu gabe, zabortegietan metatuak dira lehenak eta uretara botatzen dira bigarrenak. Zabortegietatik, eta eurietako uretan eta lurrazpiko ur-korronteetan disolbatuz (baita arrastatuz ere) hondar solidoetako atal bat sistema akuatikoetaraino irits daiteke ere. Hau da, hondar gaseosoetako, likidoetako eta solidoetako parte bat sistema akuatikoetara iristen da.

Baldintza «naturalek» ez dituzte galarazten uraren usadio arruntak: arrantza, nekazaritza, industria, hornidura publikoa, aisia eta kirola. Sistema akuatiko baten usadio horietako edozein eragotziko luketen substantziek kontaminatzaile kontsideratu behar dira. Oreka naturalen perturbazioaren ikuspuntutik, kontaminatzaile batzuek oreka globalaren gainean eragiten dute, sistema naturala zeharo hondatuz, nutrienteen soberakinaren kasuan bezala; beste batzuek erredox prozesuen gainean eragiten dute, oxigenoa behar duten hondarren kasuan bezala; beste batzuek elikadura-katearen gainean eragiten dute. 2. kapituluan egin denaren antzera, hemen uraren kontaminatzaileen sailkapen bat egin beharko litzateke, eta haien iturriak kuantifikatzen saiatu. Hala ere, oraingo honetan problematika oso konplexua da, ura daukaten eta hondar moduan erabiltzen duten giza jarduerak askotarikoak eta anitzak direlako. Halaber, kontaminazio atmosferikoaren kasuan emisio-fokuak puntualak edo gainazalekoak ziren artean (baina homegeneoak ikuspuntu kimikotik, hiri barruko trafikoaren kasuan bezala) eta kontaminatzaile primario gutxi batzuei dagokienez (kontaminazioaren % 90en baino gehiagoaren erantzuleak) ongi zehaztutako eta elkarrerlazionatutako kimika bat zegoen artean, hemen, nahiz eta foku puntual eta

gainazaleko batzuk ongi definituta egon konposizioari eta fluxuari dagokienez, foku gehienak difusoak dira. Pentsatu, esaterako eta puntu honi buruz, hiri handi baten gainera erortzen diren euri-urak. Haietako parte bat ur-korronteetara iritsiko dira hiriko estolderia baliatuz, beste parte bat, perkolazio-prozesu baten ondoren, sistema akuatikoetara iritsiko dira ere, baina zein sistematara eta zein izango den haien konposizioa lurren eta lurrazalen konposizioaren eta topologiaren menpe egongo da. Ez da sarri aurkitzen bibliografian kontaminatzaile akuatikoen sailkapenik. Hala ere, 11.1. taulan ematen da sailkapen moduko bat, ongi ulertuta ezen adierazten diren motak eta substantziak kontaminatzaile gisan aritzen direla uraren usadio arruntetako bat galarazteko adinako kontzentrazioetan daudenean. Klasifikazio zehatzago bat, itsasoko kontaminazioarekin erlazionatutako substantziena, hemen topa daiteke (Zitko, 2000).

**11.1. taula. Sistema akuatikoetako kontaminatzaileen sailkapena.**

| Kontaminatzaileak | Ondoko hauetan eragiten dute |
|---|---|
| Sedimentuak | Uraren kalitatea, eutrofizazioa |
| Nutrienteak | Uraren kalitatea, eutrofizazioa |
| $O_2$-aren kontsumitzaileak | Uraren kalitatea, uretako bizia |
| Patogenoak | Osasuna |
| Metalak | Osasuna, uretako bizitza |
| Petrolioa | Uretako bizitza, estetika |
| Prod. organiko sintetikoak | Uretako bizitza, osasuna |
| Prod. ez-organiko eta mineralak | Uretako bizitza, osasuna |
| Beroa | Uretako bizitza |
| Material erradioaktiboak | Osasuna |
| Subs. gustua, usaina, kolorea | Uraren kalitatea, estetika |

## *11.2. NUTRIENTEAK, SEDIMENTUAK ETA EUTROFIZAZIOA*

Aurreko kapituluan nutrienteak aitatu ziren eta haien kontzentrazioek sistema akuatikoen bioproduktibitatean duten eragina aztertu zen; zehazki, elementu mugatzaileak N-a eta P-a direla adierazi zen. Nutrienteetan txiroak diren sistema akuatikoak oligotrofiko deitzen dira, eta aberatsak direnak, eutrofiko. Laku oligotrofiko tipikoak sakonak dira, ur garden-kristalinoak dituzte, bioaniztasun handia dute —ez kantitatean, baina—, eta urte osoan zehar oxigenatuta mantentzen dira. Sistema eutrofikoetako urak uherrak dira, oxigenoaren kontzentrazioa oso aldakorra da sakonerarekin eta urtaroarekin, eta, nahiz eta izaki bizidunen populazioa handia izan, haren bioaniztasuna pobrea da.

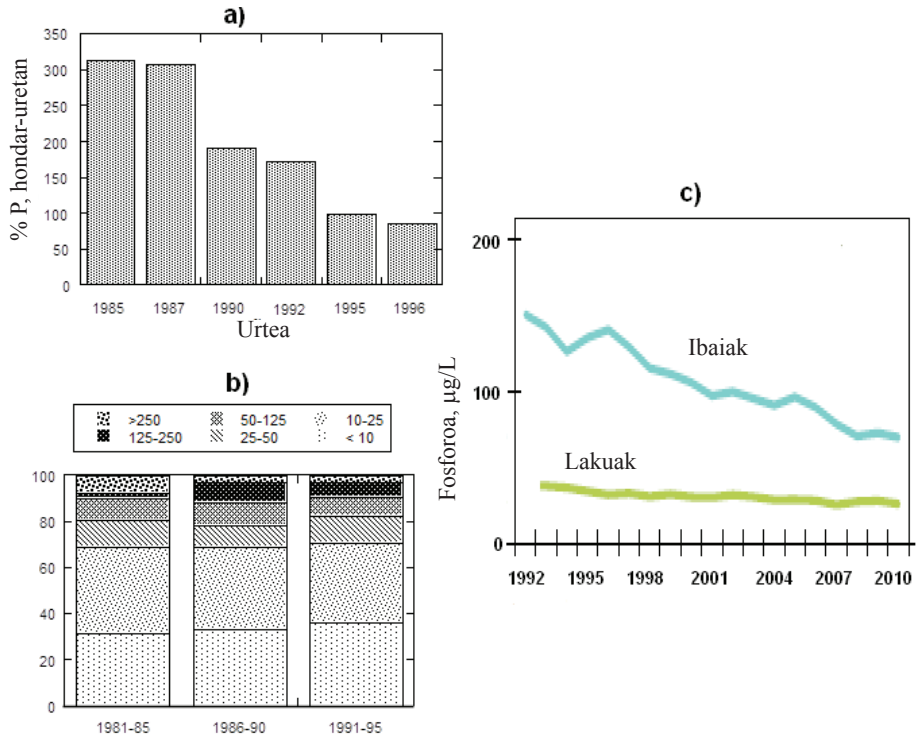
Eutrofizazioa, sistema akuatikoetako nutrienteen handipenaren ondoko prozesu bat da, eta horrek gehikuntza bat sortzen du fitoplanktonaren ekoizpenean, zeinek,

finean, sistema akuatikoa hondatu egin baitezake, geroago azalduko den moduan. Eutrofizazioa prozesu naturala da, praktikan sistema akuatiko guztietan gertatzen dena, eta sistema horiek denborarekin gero eta eutrofikoago bilakatzen dira, eta, besteak beste, ikatzaren eta zohikatzaren depositu erraldoien formazio geldoaren erantzulea da. Giza aktibitateak prozesu hori bizkortu egin dezake, eta jadanik 60ko hamarkadan behatu zen laku ugari, urtegi, estuario, eta kostalde asko eutrofiko bilakatzen zirela hamarkadetan edo, are gehiago, urtetan ere. Horiek guzti horiek eutrofizazio *kultural*aren kasuak dira, adjektibo hori aktibitate antropogenikoek eragindako prozesuari atxikitzen zaio.

Baldintza naturaletan, sistema akuatikoei egiten zaizkien N-aren eta P-aren ekarpenak mugatuak dira. Nahiz eta atmosferaren % 80 nitrogenoz osatuta egon, ez da asimilagarria $N_2$-aren formaren pean, salbu eta haren finkatzaileak diren bakterioen bidez. Horiek lurrean urriak dira eta landare batzuekin (leguminosoak) sinbiosian bizi dira, eta horregatik, sistema akuatikoei eginiko horrela formatu diren nitratoen ekarpena, eurietako urek lurretik disolbatu eta gero, urria da. Atmosferako nitrogenotik datorren nitratoen beste ekarpen bat hau da, ekaitzetako tximistek formatutako kantitate txikia. Uretan, bakterio nitrifikatzaileak arruntagoak dira (ikus 10.8. taula), eta horrek zera dakar ondorioz, N-a ez izatea elementu mugatzailea, batez ere ur gezatako sistemetan. Fosforoari dagokionez, ez du parte hartzen atmosferako konposizioan, non ez baitago, kantitate nabarian behintzat, P-aren inolako konposatu gaseosorik, baina bai aurkitzen dela hainbat formazio mineraletan. Hark sistema akuatikoei egiten dien aportazioa, fosfatoen forman, ur-isurketen bidezkoa da, nahiz eta, fosfato ioiak lurrazaleko partikulei bortizki lotuta daudenez —haien karga negatiboengatik—, ekarpena eskasa izan. Ondorioz, P-a izaten da elementu mugatzailea. Sistema akuatikoaren beste osagai bat $O_2$-a da, haren hornidura murriztuta dago, eta horregatik ekosisteman bizi diren espezieak oreka dinamikoan daude, ekoizpen biologikoa era ziklikoan aldatuz, aurreko kapituluan agerian jarri zen moduan, eta 10.13. taulan laburbildu zen moduan. Hala ere, ziklo natural hori apurtu egin daiteke sistema akuatikoei nutrienteen ekarpen gehiegizko bat eginez, giza aktibitatearen ondorioa dena. Pentsatu egin behar da, nitratoak eta fosfatoak direla, hain justu, nekazaritza intentsiboko sistemetan erabiltzen diren giltza-ongarriak, eta lan-lurretatik perkolatutako urak dira sistema akuatikoetako nutrienteen gehikuntzaren iturri antropogeniko nagusia. Are gehiago, nahiz eta testuinguru honetatik kanpo, akuifero batzuen nitrato-mailek eragozten dute uren edateko erabilera, daukaten toxizitateagatik. Fosfatoak eta nitratoak presente daude, halaber, hondar-uretan eta zenbait hondakin industrialetan. Fosforoaren kasuan, etxean erabilitako detergenteak, hondar-uretan fosfatoak agertzearen arrazoietariko bat izan zen, zeren haien oinarrizko material gisan sodio tripolifosfatoa erabiltzen baitzen —haren eginkizuna ura biguntzea zen, horretarako tripolifosfato ioia $Ca^{2+}$ eta $Mg^{2+}$ ioiekin lotu, eta gero, horrela lotuta, ioi horiek disolbatu egiten zituen—. Geroago, sistema akuatikoetarako bidean, tripolifosfato ioia hidrolizatu egiten da, fosfatoak ekoitziz. Aurreko esaldiak iraganean eman dira zeren eutrofizazioaren

kontrako borroka fosfatoen eliminazioan zentratu baita. Horrela, gaur egun, fosfatoen edonolako forma desagertu da detergenteetatik, bai etxean erabiltzen direnetatik, bai industrialetatik, eta fosfatoak dira, halaber, hondar-uretatik kendutako osagaietako bat, haien tratamendurako instalazioetan.

Adibide gisan, 11.1a) irudian ematen da nolako emaitzak eman dituen EBren Zuzentarauak, Hirietako Hondar-uren Tratamenduaz diharduena. Ikusten denez, hirietako hondar-uren tratamenduetako plantetatik isuritako uren fosforo-edukia era nabarian gutxitu da. Irudi berean, (b) atalean, EBko lakuetako P-aren kontzentrazioaren bilakaera ikusten da, eta eskuarki aldaketa behagarririk ez da hautematen, salbu eta bortizki eutrofikoak direnetan (Boschet *et al.,* 2000). Portaera horrek antzera segitzen du hurrengo urteetan, irudiaren (c) ataleko datu gaurkotuek berresten dutenez; ikusten da, halaber, nola ibaietako uretan hobekuntza ebidentea gertatu den (EEA, 2012).




**11.1. irudia. EBko fosforo-kontzentrazioen bilakaera: a) hirietako hondar-uren tratamendurako plantetatik isuritakoa (oinarria, 1995 = 100); b) lakuetan (µg/L); c) ibaietan, ortofosfatoaren batez besteko balioak; lakuetan, P totala (µg/L). a) eta b) (Boschet *et al.*, 2000) egokituak; c) (EEA, 2012) egokitua.**

Sistema akuatikoaren irudia ez da osoa baldin ez badira bertan sartzen sedimentuak, hots, haien hondoa estaltzen duen materia-geruza. Eskuarki sedimentuak garau-tamaina desberdineko mineralen nahasteak dira: buztinak, harea, lokatza... materia organikoarekin nahastuta. Sedimentuak ozeanoen hondoetan ere metatzen dira, baina subdukzio-zonetan gertatzen diren prozesu tektonikoek eliminatu egiten dituzte, eta eliminazio-prozesuen abiadurak orekatu egiten du sedimentuen formazioarena. Ur naturaletara iristen den solidoen kontribuzio antropogenikoa eskasa da, baina espezifikoa, eta nekazaritzako, industriako eta etxeetako hondarren isurketak aurreko osagaiei materia organikoa eta askotariko produktu kimikoak gehitzen dizkie. Sedimentuen eragin kaltegarriak ondoko hauetan zehatz daitezke:

*i*) Metaketa: kanaletan, portuetan eta urtegietan: haien emariak aldatuz eta erabilgarritasun-tartea gutxituz, ez baldin badira dragatze garestiak egiten.

*ii*) Uraren uhertasunaren handiagotzea, biosintesia urrituz eta sistema akuatikoaren bizitzaren gainean eragina izanik.

*iii*) Hondo akuatikoetan bizi diren organismoen habitataren eraldaketa (izkirak, itsasoko eta ibaietako karramarroak, txirlak eta bibalbioak, har mota handia, intsektuak...), eta hori ahaztu gabe espezie kimiko kontaminatzaileak sedimentuetatik biztanle horietarainoko transferentziaren alde kezkagarriak.

*iv*) Eutrofizazio-prozesuaren azelerazioa.

Ikuspuntu kimiko-biologikotik, nutrienteen areagotzeak zera suposatzen du, biomasaren areagotze proportzionala, §10.10ean aipatu zen «algen ugaritzea». Hazkunde-sasoiaren amaieran, hildako biomasa hondora doa, deskonposatuz eta sedimentuetan txertatuz. Baldintza naturaletan, biomasaren ekoizpena txikia da, eta haren deskonposaketan ez da ur-zutabearen $O_2$-a agortzen. Baldintza eutrofikoetan, sisteman ekoitzitako biomasa-kantitate handiak uraren OEBa (hurrengo atalean tratatuko dena) areagotu egiten du, eta horrek, sedimentuen materia organikoarekin batera, hypolimnion-aren behe-parteko $O_2$-aren kontsumoa eragiten du, eta, ondorioz, baldintza anoxikoak ezartzen dira. Honek bi efektu dakartza:

1.- Materia organikoaren oxidazioak mikroorganismo anaerobioen bidez jarraitzen du, 10.14. irudian emandako prozesuen moduko oxidazio-prozesuen bidez, eta horrela forma gaseoso erreduzituak eta kaltegarriak ekoitzi daitezke: $NH_3$, $CH_4$ eta $H_2S$.

2.- Aurrerago adierazi zen moduan, fosfato ioiek solidoekin bortizki interakzionatzen dute. Zehatzago, hondoko burdina eta manganeso oxidoek adsorbatuak izan daitezke. Baldintza oligotrofikoetan, sistema akuatikoan dagoen fosforoaren atal nagusia biomasan dago. Organismoak hiltzen direnean fosforoa askatzen dute, arean sedimentuek adsorbatuta geratzen da, eta enparaua berriro gainazalera itzultzen da, udagoieneko inbertsioaren ondoren. Baldintza anoxikoetan, mikroorganismo anaerobioek manganeso eta burdina oxidoak ere erreduzitu egiten dituzte ioi

dibalenteetaraino, disolbatuz, eta adsorbatutako fosfatoak askatuz. Sedi-mentuen eta gainazalaren arteko fosforoaren birziklaketa hori giltza-faktorea da sistema akuatiko baten eutrofizazioaren prozesu globalean, prozesu hori ondoko segidan laburbildu daitekeena.

oligotrofikoa $\rightarrow$ eutrofikoa $\rightarrow$ anoxikoa

Adierazitako efektu kimiko-biologikoez gain, sisteman beste efektu batzuk gertatzen dira, Mason-ek laburtuta:

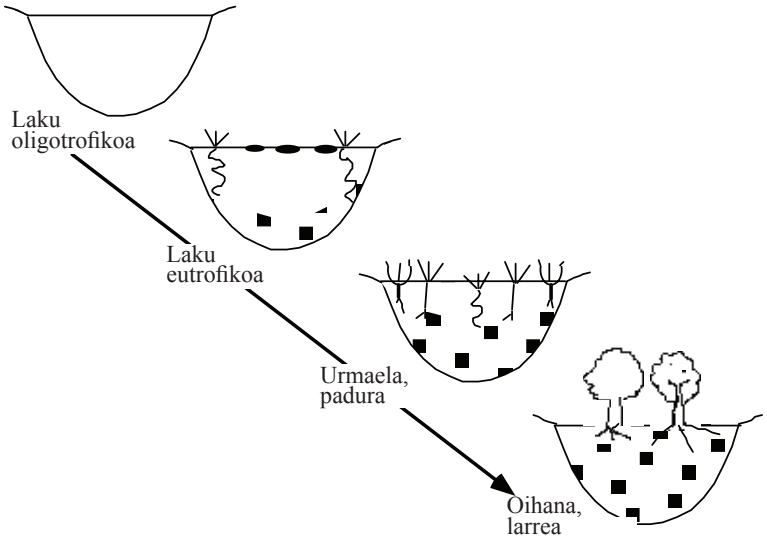
*a*) Animalien eta landareen biomasa gehitu egiten da.

*b*) Espezien aniztasuna gutxitu egiten da eta espezie dominanteak aldatu egiten dira.

*c*) Uren uhertasuna areagotu egiten da.

*d*) Sedimentazio-abiadura azeleratu egiten da, lakuaren bizitza laburtuz.

Prozesuan, material solidoaren metatzeagatik, momentu bat heltzen da zeinean sustraiak dituzten landareak hazten baitira, eta atzenerantz urmael bat (padura) eratzen da eta hori, amaieran, bete egiten da, lurralde lehorra sortuz (oihana edo larrea). 11.2. irudia segida hori argitzen saiatzen da.




**11.2. irudia. Laku baten zahartzea, eutrofizazio-prozesuaren kausaz. Egokitua (Spiro eta Stigliani, 1996).**

Eutrofizazio azeleratutik ondorioztatzen diren kalteak askotarikoak dira, eta, besteren artean, ondoko hauek aipa daitezke:

*a*) Sistema eutrofikoekin asoziatutako arrain-espezieak, orokorrean, sistema oligotrofikoetako espezieak baino desiragarri gutxiago dira (ibaietako espezien artean, eta lehenen artean, perkak, karpak... eta bigarrenen artean, salmonidoak).

*b*) Baldintza anoxikoen agerpenak, eta batzuetan hori bizkor gertatzen da, uretako biztanle ugariren heriotza ekar dezake, eta, noski, $O_2$-kontzentrazio altua behar duten espezieen eliminazioa.

*c*) Fitoplanktonaren eta landareen metatzeak eta uren uhertasunaren handiagotzeak sistema akuatikoek jolas-baliabide gisan (igeriketa, arraunketa...) duten balioa murriztu egiten dute.

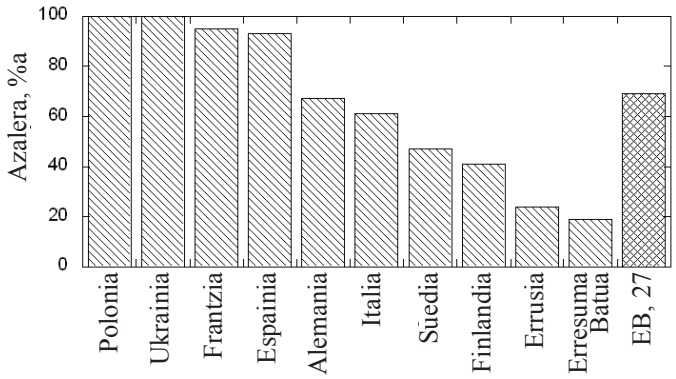
*d*) Material begetalaren kantitate handien heriotzak eta deskonposaketak usain eta zapore desatseginak sor ditzakete, eta are kaltegarriak ere, uraren ibilbidearen balio estetikoa murriztuz, eta haren erabilera (edo balioa), edateko uraren iturri gisan, galaraziz.

Lakuen moduko ur gezatako sistemen eutrofizazioa gutxitzeko hainbat teknika proposatu dira. Zer neurri mota hartu behar den erabakitzeko, aurretik sistemaren uren eta nutrienteen balantzeen ezagutza egokia eduki behar da, eta horrela finkatu ea neurriak zentratu behar diren nutrienteen kanpo-kargan, edo barne-kargan, edo/eta nutrienteekin zerikusirik ez duten beste ikuspuntu batzuk kontuan hartu behar diren. Neurriok honela sailka daitezke: nutrienteen kanpo-ekarpenaren gutxipena, neurri fisikoak, neurri kimikoak eta neurri biologikoak (Van der Molen eta Boers, 1999). Zehaztasun gehiagotan sartu gabe, fosforoaren soberakin-kasuetan, badirudi laku baten nutriente horren kontzentrazio estazionarioa bakarrik murriztuko dela lakuaren arroa osatzen duten eremuetan erabilitako ongarri fosfatatuen kantitatea murrizten denean, zeren eta epe luzeko eutrofizazioaren kontrola soilik lortzen baita biltegi handietatik (hau da, lur-eremuetatik) askatzen den P-aren fluxu emaroa gutxitzen denean (Reed-Anderson *et al.,* 2000).

Beste arlo batean, eta nahiz eta eutrofizazio terminoa erabili den sistema akuatikoen gainean hitz egin denean, termino hori aplika dakieke sistema akuatikoen zein terrestreen gainean eragiten duten inpaktuei. Egia da «nutrienteetan aberaste» baten ondorioz eratorritako prozesuak eta osteko efektuak aztertzen diren ekosistemen kokatzearen eta sentikortasunen araberakoak direla, zeren eta, esate baterako, egoera batzuetan hazkundearen gehikuntza inpaktu positibotzat har daitekeen arren (lurren ongarritzea), beste egoera batzuetan inpaktua negatiboa da (Finnveden eta Potting, 1999). Testuinguru horretan, 6. kapituluan, euri azidoen inguruan, Aziditatearen Karga Kritikoa kontzeptua sartu zen, ekosistema batek har ditzakeen S-aren eta N-aren kantitate maximoak, haren funtzioak erasanak izan gabe. Halaber, EBk erabiltzen du Nitrogeno-Nutrientearen Karga Kritikoa (Nutrient Nitrogen Critical

Load) kontzeptua. Kasu honetan, $CL_{nut}(N)$ delakoa zera da, ekosistema batek har dezakeen N-aren deposizio maximoa, eutrofizaziorik pairatu gabe. 6.20. irudian eman ziren Aziditatearen Karga Kritikoaren soberakina duten Europako nazioak, eta iruzkindu ziren Europan eman diren hobekuntzak 1990 eta 2010 artean. Hala ere, eutrofizazioaren arazoa askoz kritikoagoa da, zeren eta Europako ekosistemen azalera handi bat Eutrofizazio Karga soberakin baten arriskuan dago, 11.3. irudiak argitzen duen moduan, eta lurren hobekuntzan oso motel aurreratzen da, bada 1990ean, eremu guztiaren % 75 zegoen gehiegizko eutrofizazio-arriskuan, eta bakarrik pasatu da % 62ra, 2010ean (EMEP, 2010).

Atal hau bukatzeko, adierazi egin behar da eutrofizazioa onuragarria edo baliagarria izan daitekeela sistema akuatiko ugaritan. Urmaelen edo antzeko sistemen ongarritzea funtsezko teknika da arrain-haztegietako ekoizpenaren gehikuntzan.




**11.3. irudia. Eutrofizazio-arrisku agerian dauden ekosistema naturalen gainazala, azalera handieneko Europako herrialdeetan, 2010.ean eta indarrean dagoen legediaren arabera. Egokitua (Hettling *et al.,* 2008).**

## *11.3. OXIGENOA ESKATZEN DUTEN HONDARRAK*

Sistema akuatikoetako espezien biziraupena haietan dagoen oxigenoaren kontzentrazioaren menpean dago. Arrainek 5 mg $L^{-1}$-eko kontzentrazioaren ingurukoa behar dute, tenperatura epeletan, eta kontzentrazio oraindik handiagoak ur hotzetan. Disolbatutako oxigenoaren kontzentrazioa tenperaturaren funtzioa da (ikus 9.5. irudia) eta $O_2$-aren presio partzialarena ere (sistema akuatikoaren altuera). Sistema akuatikoetan, arnasketa-prozesuetarako oxigenoa behar duten izaki bizidunez gain, presente aurki daitezke oxigenoa kontsumitzen duten beste hainbat substantzia, eskuarki oxigenoa eskatzen duten hondarrak deitutakoak. Haien artean material organikoak nabarmentzen dira, uretan oso bizkor oxidatzen direnak, mikroorganismoek katalizatutako erreakzioetan, jadanik aurreko kapituluaren bukaeran adierazi zen moduan:

$$CH_2O + O_2 \xrightarrow{\text{mikroorganismoak}} CO_2 + H_2O \qquad (11.1)$$

eta nabarmentzekoak dira zenbait material ez-organiko erreduzitzaile, hala nola $NH_4^+$, $NH_3$, $H_2S$, $S_2O_3^{2-}$, $Fe^{2+}$..., eta horiek, dagozkien erredox prozesuetan, forma oxidatuetara pasatuko dira: $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$. $Fe(OH)_3$...

Uraren ibilbide batean presente dauden hondarren oxigenoa kontsumitzeko ahalmena, oxigenoaren eskari biologikoa (OEB) deitzen denaren bidez kuantifikatzen da; berau esperimentalki ebaluatzeko, lagina 5 egunetan eta 20 °C-an ilunpean inkubatzen da ontzi isolatu batean, eta disolbatutako oxigenoaren kontzentrazioa inkubazio-periodoaren hasieran eta amaieran neurtzen da. Diferentzia OEBa da, eta berau da denbora-tarte horretan kontsumitu den oxigenoa, laginean disolbatutako materia organikoaren oxidazio biokimikoaren kausaz. Aurrerago adierazi denez, uretan oxigenoa eskatzen duten beste substantzia batzuk ere egon daitezke, ez-organikoak, esaterako, baina haien oxidazio kimikoa geldoa izan daiteke. Hori guztiori kontuan hartzeko, beste parametro berri bat sartzen da, oxigenoaren eskari kimikoa (OEK), eta hori neurtzeko lagina bi ordutan nahaste bortizki oxidatzaile baten soberakinarekin errefluxuan mantentzen da —esaterako, dikromatoa edo permanganatoa gehi azido sulfurikoa—, eta oxidatzailearen soberakina $Fe^{2+}$-arekin atzeranzko balorazioz neurtuz. OEKaren balioak beti dira OEBaren balioak baino handiagoak, zeren dikromatoak oxidatu egiten baititu uretako mikroorganismoek asimilatu ezin dituzten substantzia organiko ugari, hala nola zelulosa, eta, izatez, ez dira mehatxuak sistema akuatikoetako oxigenoaren murrizketaren aurrean, eta oxidatu egiten du, halaber, substantzia ez-organikoen artean, $Cl^-$-a, uretako osagai naturala berau. Kontrara, ez du azido azetikoa oxidatzen, mikroorganismoek OEBaren saioetan asimilatu egiten duten substantzia bat, alegia. Ez saio batak ez besteak ez ditu oxidatzen konposatu aromatikoen edo alkanoen moduko konposatu organikoak, sistema naturaletan biodegradagarriak ez direnak. Salbuespen-adibide horiek erakutsi nahi dute parametro bitzuon izaera erlatiboa, eta, sarri askotan, urlagin desberdinen arteko diferentzien artean, balio konparatiboa eta orientagarria soil-soilik dutenak.

Gainazaleko ur ez-kontaminatuentzat, OEBaren batez besteko balioa 0,7 mg $O_2 \cdot L^{-1}$ da, $O_2$-aren disolbagarritasun maximoa baino balio askoz txikiagoa, noski: hori, 25 °C-an eta itsas mailan, 8,7 mg$\cdot L^{-1}$ da. Ur puru kontsideratzen dira OEBaren balioa 1 mg $L^{-1}$ baino txikiagoa dutenak; puru xamarrak, 3 mg$\cdot L^{-1}$ baino txikiagoa dutenak; eta OEBaren balioa 5 mg$\cdot L^{-1}$ baliotik hurbil dutenek, purutasun eztabaidagarria dutela kontsideratzen da. Ura omnipresentea da giza jarduera askotan, eta, behin erabili eta gero, sistema akuatikoetara deskargatzen da, haren OEBa altua izanik. Zehazki, 11.2. taulan ematen dira hainbat giza jardueraren hondar-uren OEBaren mailak. Ezaugarri kontaminatzaileak multzokatuta edukitzeko helburuarekin, taula horretan ematen dira, halaber, esekiduran dauden solidoen balioak (solidoak esekiduran, SE) eta hondar-ur batzuen nitrogeno eta fosforo totalen

balioak; balio horiek azken atalean aipatu beharko ziren, zeren hiru magnitudeok dira, hain zuzen, eutrofizazioaren fenomenoa eragiten dutenak. Hirietako hondaruren atalean, bi azpiatal adierazi dira, zehazki: etxeko urak eta herriko urak, zeren eta hiri askotan bi estolderia baitaude, etxeetakoa, etxebizitzetatik datozen efluenteak; eta herriko edo udaleko estolderia, zeinetik euri-urak, lorategietako ureztatze-urak, kaleetakoak, eta abar bideratzen baitira.

**11.2. taula. Aktibitate antropogeniko batzuen hondar-uren ezaugarriak.**

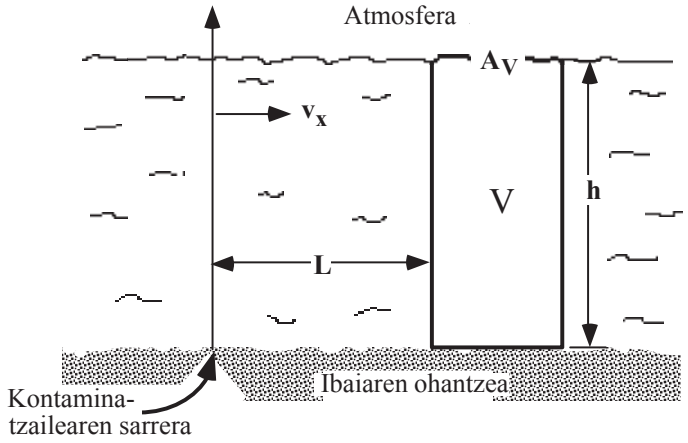
| Aktibitatea | Bolumena | OEBa, $g \cdot L^{-1}$ | OEKa, $g \cdot L^{-1}$ | SE $g \cdot L^{-1}$ | N totala, ppm | P totala, ppm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Etxeetako hondar-urak | 140 $m^3 \cdot urte^{-1} \cdot biztanle^{-1}$ | 0,20 | 0,50 | 0,20 | 40 | 10 |
| Hiriko hondar-urak | | 0,017 | 0,111 | 0,227 | 3,1 | 0,4 |
| Euri-urak | | | 0,016 | 0,013 | 1,3 | 0,08 |
| Putzu beltzak | | 4-10 | 6-16 | 5-17 | | |
| Paper-industr.: | | | | | | |
| Ore mekanikoa | 250 $m^3\ t^{-1}$ | 0,15 | | | | |
| Ore gordina | 200 $m^3\ t^{-1}$ | 2,0 | | | | |
| Sulfito | 150 $m^3\ t^{-1}$ | 0,70 | | 0,10 | | |
| Zuritua | 200 $m^3\ t^{-1}$ | 0,25 | | 0,30 | | |
| Azukre-industr. | | | | | | |
| Erremolatxa | | 0,85 | | | | |
| Kanabera | | 0,755 | 2,03 | | 39 | 15 |
| Garagardo-ind. | | 0,55 | | | | |
| Zurratze-indust. | | 2,3 | | | | |
| Findegiak: | | | | | | |
| Ur sulfurosoak | | 0,850 | | | | |
| Ur globalak | | 0,125 | | | | |
| Esne-industriak: | | | | | | |
| Gurina | 34-113 $m^3t^{-1}$ | 3,4-16,8 | | | | |
| Gazta | 108-193 $m^3t^{-1}$ | 4,5-30 | | | | |
| Esnea | 17-42 $m^3t^{-1}$ | 0,5-2,6 | | | | |
| Okela-industr.: | | | | | | |
| Hiltegiak | 4-17 $m^3\ t^{-1}$ | 0,65-2,2 | | 0,93-3 | | |
| Paketatzeak | 6-29 $m^3\ t^{-1}$ | 0,4-3 | | 0,23-3 | | |
| Prozesadoreak | 8-33 $m^3\ t^{-1}$ | 0,2-0,8 | | 0,2-0,8 | | |

Eragiketa industrialen hondar-urek, hala nola paper-fabriketakoak, azukre-birfindegiak eta elikagaiak prozesatzeko fabrika batzuetakoak, eduki dezaketen OEBaren balioa milioiko hainbat milako izan daiteke. Horrez gain, kontuan hartzen bada ezen industria askok ur-bolumen nabaria kontsumitzen dutela ekoitzitako ondasun bakoitzeko, erraza da ondorioztatzea haien hondar-uren ingurune-inpaktua. Esaterako, paperaren industriak, batez beste, 100 $m^3$ ur inguru kontsumitzen ditu ekoitzitako produktu-tona bakoitzeko. Ondorioa zera da, AEBko eta Kanadako paper-orearen industriak gutxi gorabehera 10 $km^3$ hondar-ur ekoizten dituela urtero, hau da, Colorado ibaiaren urteko emariaren halako bi. Hondar-ur horiekin asoziatutako OEBaren deskarga, gutxi gorabehera AEBko eta Kanadako populazio osoaren hondar-uren OEBarekin asoziatutakoaren % 75 da. Agian erkaketa hau, hots, aktibitate industrialen hondar-uren OEBaren eta etxeetako hondar-uren OEBaren artekoa, da ondoen argitzen duena hondar-urek dakarten ingurumen-arazoa. Erkaketa 11.3. taulan argitzen da, non ematen baita hiri bateko zenbat biztanle behar diren ekoitzitako ondasun baten OEB berdina deskargatzeko.

**11.3. taula. Zenbait aktibitate industrialen populazio baliokidea, OEBan.**

| Aktibitate industriala | Bolumena | Populazio baliokidea |
|---|---|---|
| Koloratzaile-fabrikak | 1 t produktu | 2.000-3.000 |
| Paper-orearen fabrikak | 1 t paper | 200-1.000 |
| Zelulosa (sulfitora) | 1 t zelulosa | 4.000-6.000 |
| Ikuztegiak | 1 t arropa | 370-1.000 |
| Artile-ikuztegiak | 1 tona artile | 2.000-5.000 |
| Azukre-fabrikak | 1 tona erremolatxa | 50-75 |
| Esnetegiak, gaztagintzarekin | 1000 L esne | 50-250 |
| Upelategiak | 1000 L ardo | 100-150 |
| Garagardotegiak | 1000 L garagardo | 150-400 |
| Hiltegiak | 1 idi | 70-200 |
| Txerri-kortak | 1 txerri | 3 |
| Hegazti-etxaldeak | 1 oilo | 0,13-0,25 |

Hondar-ur horietako asko ur-sistemetara jaurti eta hau diluitu egiten da; hala ere, erantzun behar den galdera hau da, nola eragiten diete ur horiek sistema akuatikoei. Erantzuna, kontaminatzaileen garraioaren eredu teorikoak erabiliz topatzen saiatuko gara; eredu horiek, 6. kapituluan, eta zehazki §6.10ean, aurkeztu ziren. Kasu honetan Kutxa Ereduaren aplikazioak $V$ bolumen-elementu bat suposatzen du, uretan behera $v_x$ abiadurarekin mugitzen dena, eta, denbora-une jakin baten ondoren, kontaminatzaile organikoa deskargatu den puntutik $L$ distantziara dago. Sistema ideal honen ezaugarriak 11.4. irudian ematen dira.




**11.4. irudia. Ur-ibilbide baten [$O_2$]-aren ikerketarako kutxa-eredua, hondar organikoen isurketa baten ondoren.**

ORGak sistema akuatikoaren $O_2$-arekin erreakzionatzen du (11.1)-en arabera, eta erreakzio-abiadura ondoko pseudolehen ordenako ekuazioaren bidez adieraz daiteke:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{ORG}]}{\mathrm{dt}} = k[\mathrm{ORG}] \qquad (11.2)$$

non $k$, abiadura-konstantea baita. Bolumen-elementuan $O_2$-a abiadura horretan kontsumitzen da, eta $O_2$-a bolumen horretan ura-aire interfazetik sartzen da, sekzioa $A_V$ izanik, eta fluxua:

$$\Gamma_{O_2} = \mathrm{K}\left([\mathrm{O}_2]^* - [\mathrm{O}_2]\right) \qquad (11.3)$$

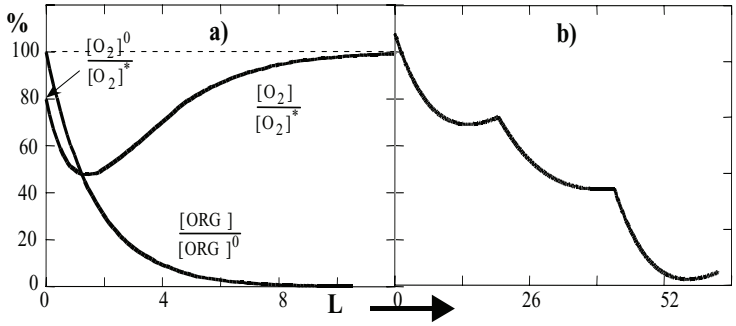
non K, masa-transferentziako koefiziente bat baita (gogoratu (9.1)), eta ([$O_2$]* – [$O_2$]), oxigenoaren kontzentrazio-gradientea, orekako kontzentrazioarekiko.

Suposatuz nuluak direla ORGaren eta $O_2$-aren jalkitze-abiadurak, eta kontuan hartuta (6.63)-ko $u$, orain $v_x$ dela, ekuazio hori ORGaren eta $O_2$-aren masen fluxuei aplikatuz eta dagozkien ekuazio diferentzialak integratuz, zera lortzen da (suposatuz $t = 0$ denean, $O_2$-aren eta ORGaren kontzentrazioak [$O_2$]$^0$ eta [ORG]$^0$ direla, hurrenez hurren):

$$[\mathrm{ORG}] = [\mathrm{ORG}]^0 e^{-kt} \qquad (11.4)$$

$$[\mathrm{O}_2] = [\mathrm{O}_2]^* - \frac{k[\mathrm{ORG}]^0}{\frac{D}{h} - \mathrm{k}}\left(\mathrm{e}^{-kt} - \mathrm{e}^{-\frac{D}{h}t}\right) - \left([\mathrm{O}_2]^* - [\mathrm{O}_2]^0\right)\mathrm{e}^{-\frac{D}{h}t} \qquad (11.5)$$

Goiko balioak, denboraren funtzioz emandakoak, kontaminatzailearen sarrera-punturainoko distantziaren funtzioz ere eman daitezke, horretarako nahikoa da kontuan izatea $L = v_x\ t$. 11.5a) irudian adierazten da nola aldatzen diren $O_2$-aren eta kontaminatzaile organikoen kontzentrazioak, azken hori isuri den puntutik urak behera. Irudiaren gainean zera esatea komeni da: baldin espezie akuatiko batentzat oxigenoaren bizitzeko maila, adibidez, tenperatura jakin baterako saturazio-balioaren % 60 baino altuagoa bada, uraren ibilbidean tarte bat egongo da non espezie horren biziraupena galarazita egongo den. Agian, irudi beraren b) atala argiagoa izango da. Bertan ematen da nola elkarren urrun ez dauden fabrika desberdinetako isurketek, baldin sistema akuatiko berberera jaurtitzen badituzte, sistema akuatiko hori baldintza anoxikoetara daramate, hots, sistema hil batera daramate.




**11.5. irudia. a) $O_2$-aren eta ORGaren kontzentrazioen aldaketa ORGaren isurketa baten uretan behera. b) $O_2$-aren kontzentrazioaren aldaketa zenbait isurketaren ondoren.**

Eredu honetatik ateratzen diren ondorioak, daukan sinpletasuna edukita ere, erabilgarri dira sistema akuatikoen desoxigenazio- eta berroxigenazio-prozesuak deskribatzeko eta ulertzeko. Oxigenoa kontsumitzen duten produktu organikoen absentzian, (11.5) ekuazioa ondoko honetara sinplifikatzen da:

$$[O_2] = [O_2]^* - \left([O_2]^* - [O_2]^0\right) e^{-\frac{D}{h}t} \qquad (11.6)$$

eta ekuazio sinplifikatu horrek erakusten du oxigenoaren kontzentrazioaren bilakaera denborarekiko, hasiera bateko kontzentrazioa $[O_2]^0$ bazen, saturaziokoa, $[O_2]^*$, baino txikiagoa. Ikusten denez, sistemaren berroxigenazioa gobernatzen duen faktorea *D/h* da, eta berroxigenazio-koefiziente izena hartzen du, abiadura-konstantearen, *k*, kontrara, zeren azken horrek sistemaren desoxigenazio-abiadura markatzen baitu, eta horregatik desoxigenazio-koefiziente izena hartzen baitu.

11.4. taulan, adibide gisan, sistema tipiko batzuen berroxigenazio-koefizienteak ematen dira, eta ongi ezagutzen diren ibai batzuena ere.

**11.4. taula. Berroxigenazio- (berraireztatze-) koefizienteak, hainbat ur-ibilbiderentzat [a]**

| Ur-masa | Emaria, $m^3\ s^{-1}$ | Sakonera, *h*, m | Abiadura, $m\ s^{-1}$ | $D/h$, $egun^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| Urmaela, urtegia | | | | 0,2 |
| Lakua | | | | 0,3 |
| Ur-lasterrak eta ur-jauziak | 0,3-3 | 0,15-0,30 | 0,3-0,6 | 10-20 |
| Pecos ibaia | 8,5 | 0,6 | 0,6 | 6 |
| Grande ibaia | 212 | 1,5 | 0,75 | 2 |
| Mississippi ibaia | 212 | 1,5 | 0,75 | 2 |

[a] Erreferentzia, hemen: (Thibodeaux, 1996).

## *11.4. PATOGENOAK. URAREN PURIFIKAZIO BIOLOGIKOA*

Atal hau hasteko, ematen du egokia dela 9. kapituluaren sarreratik ondoko paragrafoak hona ekartzea:

> Gizakia herrixkatan finkatu zenetik, edateko urarekin arazoak izan ditu, iraizkinekin —bereak edo bere animalienak— kontaminatuz. Uraren kontaminazio biologikoa, eta bertan sortutako eritasunak, hala nola paludismoa eta gaixotasun tifoideoak, milioika hildakoen erantzule izan dira. Nahiz eta pentsa daitekeen alde hauek garrantzi gabekoak direla gaur egun, ez da horrela inondik inora, Nazio Batuek giza garapenaren gainean berriki eginiko txosten batetik ondorioztatzen den moduan, non adierazten baita ezen, urtero, ur kontaminatuek herrialde azpigaratuetan ia 2.000 milioi diarrea kasu eragiten dutela, eta horien ondorioz 5 milioi hildako eragin, horietatik 3 milioi haur. Pentsa zitekeen arazo horrek guztiorrek ez dituela ukitzen Mendebaldeko herrialde aberatsak, baina orduan ere oker pentsatuko litzateke. Ingurumenaren Babeserako Agentziaren arabera, AEBn, 53 milioitik gorako biztanlek txorrotako ur korronte kontaminatua edaten dute, kontaminazioa metal astunak, bakterio fekalak edo substantzia kimikoak izanik. Hiri handiek, hala nola New York, neurriak hartu behar izan dituzte haien ur-horniduraren sareko hodieriatik bakterioak eta parasitoak eliminatzeko, esaterako *Cryptosporidium*a, hesteetako arazo larriak eragiten dituena eta 1993an, Milwaukee-n, Estatu Batuetako historia hurbilean epidemia hidriko handienaren kausa izan zena, 400.000 biztanle erasanez, eta 69 hildako eraginez.

Horren gainean sakonduz, Japonia gaingaratuan ere, edateko uretan dauden mikrobioek eta protozooek eragindako gaixotasun-kasu akzidentalen kopurua 35.300 inguru izan dira XX. mendearen azken 15 urteetan (Asami, 2000).

2000.eko irailean, munduko liderrek erabaki zuten helburu multzo bat babestea, 2015ean lortu beharko zena (Millennium Development Goals, MDG), munduko muturreko txirotasuna murrizteko. Testuinguru desberdin batean, G8ren XIX. Konferentzian (Evian, 2003) jarri zen, halaber, 2015a azken data gisan, ura baldintza egokietan unibertsalki lortzeko, eta antzera, Nazio Batuen Asanblada Orokorrak, 2010.eko uztailaren 28an baietsi zuen, haren hirurogeita laugarren bilkura-periodoan, ebabaki bat, zeinaren bidez aitortzen baita edateko ura eta oinarrizko saneamendua giza eskubide esentzialak direla. MDGaren helburua, ur-iturri hobetuetara iristea 2010ean, lortu zen: 1990 eta 2010 artean, bi mila milioi pertsona baino gehiagorentzat ur-iturri hobetuetara iristea lortu baitzen, eta oraindik iturri egokirik gabe dagoen munduko populazioaren % 11n estimatzen da (MDGaren helburua hau zen: 2015ean, populazioaren % 88 iturri egokietara iristea). MDGaren beste helburua, hots, saneamendu-sistema egokiak 2015erako lortzea, populazioaren % 75entzat, ez dirudi beteko denik, zeren eta 1990eko % 49tik, soilik 2010eko % 63ra pasatu baita (UNICEF/WHO, 2012). Aurrerapenak egin badira ere, gaur egunean beherako-kasuak 2.500 milioi/urte direla ebaluatu da, batez ere bi urte baino gutxiagoko haurretan, eta haur-defuntzioak milioi eta erdi inguru, horietatik % 88, ur, osasun eta higiene ezegokiei egotzi ahal zaie (Bigas, 2012).

Patogeno humanoak omnipresente daude sistema akuatikoetan, zeren haien iturri nagusiak gizakien eta animalien iraizkinak baitira. Mikroorganismo-barietate oso handia barneratzen dute, protozooetatik eta amebetatik abiatuta, birusak, bakterioak eta goi-espezieak —hala nola harrak— barneratzeraino. 11.5. taulan sistema akuatikoetan aurki daitezkeen batzuk ematen dira, eta adierazten diren gaixotasunen erantzuleak direnak. Taulan ematen diren mikroorganismoen peril potentzialak herri-erakundeak derrigortzen ditu uraren horniketa-sarearen zainketa hertsia egitera.

Patogeno guztien eta bakoitzaren analisia egitea ezinezkoa denez, kontaminazio mikrobiologikoaren maila metodo ez-zuzen baten bidez egiten da, hots, laginaren bolumen batean presente dauden *Escherichia coli*ren eta bakterio koliformeen kopurua ikusiz. *Escherichia coli* bakterioak heste lodian kopuru handian bizi dira, ez dira kaltegarriak gizakiarentzat, eta horrek egunero milioi asko iraizten ditu, horregatik haren detekzioa erraza da. Behin giza organismotik kanpo, bizkor samar hiltzen dira, eta horregatik haien kopuruak ahalbidetzen du ur-lagin batean kontaminazio fekala gertatu zenetik pasatu den denbora estimatzea. Koliformeen gabeziak, edo kopuru oso labur batek, inplikatzen du kontaminazioa ez dela oraintsu gertatu, eta, beraz, beste patogenoen absentzia probablea dela.

**11.5. taula. Sistema akuatikoetako organismo patogeno batzuk.**

| Mikroorganismo mota | Izena | Gaixotasuna |
|---|---|---|
| Birusak | A hepatitisa<br>*Echovirus*ak<br>Birus arruntak<br>*Rotavirus*ak | Hepatitis infekziosoa<br>Meningitisa, gastroenteritisa<br>Okadak, beherakoak<br>Gastroenteritisa |
| Bakterioak | *Salmonella*<br>*Salmonella typhy*<br>*Vibrio cholera*<br>*Shigellas*<br>*Leptospira interohaemorrhagiae* | Gastroenteritisa (elikagaien pozoinketa)<br>Sukar tifoideoak eta paratifoideoak<br>Kolera<br>Disenteria<br>Weil-en gaixotasuna |
| Protozooak eta amebak | *Cryptosporidium parvum*<br>*Entamoeba hystolica* | Beherakoak<br>Disenteria amebianoa |
| Har platelmintoak | *Taenia saginata*<br>*Taenia solium* | Azaldura digestiboak eta nerbiosoak |

Testuinguru honetan zera kontsideratu behar da, behin hesteetako traktutik atera eta gero, mikroorganismoen % 50 baino gehiago hurrengo bi egunetan hil egiten direla, eta % 90 baino gehiago lehen astean. Horrek ez du eragozten haietako bakan batzuk bi urte edo gehiago bizi ahal izatea, eta horregatik hornidura publikoko sareetan ohiko jardunbidea da haien uren desinfekzio periodikoa egitea.

Desinfektatzaile gisa, hainbat dira erabiltzen diren produktuak; orokorrean oxidatzaileak dira, oxidazio-prozesuetan kontaminatzaile organikoak eta ez-organikoak degradatzen dituztenak. Produktu erabilienak hauek dira: kloroa eta sodio hipokloritoa, kloro dioxidoa, kloraminak, ozonoa eta potasio permanganatoa.

Desinfektatzaile aitzindaria, eta oraindik gehien erabilia, kloroa da, zeinek, uretan, desproportzio bat pairatzen baitu:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^- \qquad (11.7)$$

azido hipoklorosoa lortzen da, azido ahula da —haren ionizazio-konstantea $K = 2{,}7 \times 10^{-8}$ da— eta oxidatzaile gisan jarduten du. Disoluzioan nagusiki era ez-ionizatuan dagoenez, hots, forma neutroan, organismoen mintzak zeharkatzen ditu, eta organismoak hil egiten ditu, bakterioen kasuan, haien funtsezko sistema entzimatiko erreduzitzaileak oxidatuz, eta, birusen kasuan, haien nukleoproteinak desnaturalizatuz.

Azken denboretan errezeloak agertu dira kloroa desinfektatzaile gisan erabiltzearen gainean, zeren eta, oxidatzaile gisan aritzeaz gain, lotura bikoitzen gaineko adizio-erreakzioetan eta ordezkapen elektrofilikoen erreakzioetan aritzen baita. Horien ondorioz, azpiprodukturu kloratuen sorta zabal bat ekoizten da, eta horien artean ondoko hauek daude: trihalometanoak, azido haloazetikoak, haloazetonitriloak, halozetonak eta kloraminak. Kloroformoa kartzinogeno ezaguna da, eta korrelazio positiboak aurkitu dira ur kloratuen kontsumoaren eta zenbait minbiziren artean (kolonekoa, maskurikoa eta gitzurrunekoa) (Yang *et al.,* 1998). Horregatik, EPAk eta EBk (98/83/CE zuzentaraua) trihalometanoen kontzentrazio total maximo onargarria muguatu egin dute: muga, edateko uretan, 80 eta 100 $\mu g\ L^{-1}$ da. Nieuwenhuijsen eta kideen lanean (2000), uren klorazioan ekoizten diren azpiprodukturu azterketa egiten da, eta haien erlazioak ugaltze-nahasmenduekin; eta beste erreferentzia honetan (Richardson, 2001), berrikusten dira uren analisian erabiltzen diren teknika analitikoak desinfektatzaileen (eta beraien azpiprodukturu) determinazioan. Klorazioa egin aurretiko tratamenduek —koagulazioa, prezipitazioa, harean zehar iragaztea, ozonizazioa eta adsortzioa ikatzean— azpiprodukturu potentzialak era esanguratsu batean murrizten dituzte, % 70-% 100 artean, eta ur kloratuaren mutagenitizitatea eliminatzen dute (Ugawa *et al.,* 2000).

Jadanik aipatu denez, kloroarekin egiten den tratamendua baino lehenagoko ozonizazioak azpiprodukturu halokarbonatuen formazioa murrizten du. Izan ere, kloroaren erabileraren alternatiba bat ozonoa da. Haren egintza gauzatzen da, bai uretan dauden substantziekin gertatzen diren erreakzio zuzenen bidez, bai era ez-zuzenean, erradikalen bidez, ozonoaren deskonposizioz edo/eta uretan presente dauden konposatuekin erreakzionatuz sortzen direnak. Ozonoaren egintza zuzenaren bidez, hiru erreakzio mota gertatzen dira: adizio-erreakzioak lotura ez-saturatuekin, erreakzio elektrofilikoak dentsitate elektroniko handiena duten guneen gainean eta erreakzio nukleofilikoak defizit elektronikoa duten guneen gainean. Egintza ez-zuzenak dira ozonoak urarekin sortzen dituen erradikalek eragindako erreakzioak; erradikalok hauek dira: hidroxiloa, OH, superoxidoa, $O_2^-$, hidroperoxidoa, $HO_2$, ozonidoa, $O_3^-$. Ondorioz, ozonoak amoniakoarekin, nitritoekin, haluroekin, burdina ferrosoarekin eta konposatu organikoen mota guztiekin. Deskonposizioaren eta baporizazioaren kausaz, egonaldi-denbora oso laburra du (minutu gutxi batzuk), trihalometanoen prekurtsoreak degradatzen ditu, bromatoak formatzen ditu (ondorio toxiko ezagunak dituztenak) eta karbono organiko biodegradagarriaren edukia handiagoa egiten du; Richardson eta kideen lanean (1999) identifikatzen da uraren ozonizazioan formatutako azpiprodukturu multzo zabal bat, baita ozono gehi kloro edo kloramina tratamendu konbinatuetan formatutakoak ere.

Kloroaren beste alternatiba bat kloro dioxidoa da, $ClO_2$-a. Pentsatzen zen, $Cl_2$-a baino balentzia altuagoa edukita, hura baino oxidatzaile bortitzagoa izango zela. Eskuarki, $ClO_2$-a uretan dituen erreakzio gehienetan klorito ioira erreduzitzen da:

$$ClO_2 + e \rightarrow ClO_2^- \qquad (11.8)$$

kloroa baino izaera oxidatzaile txikiagokoa, salbu eta prozesu batzuetan. Halaber, $ClO_2$-ak kloro askearekin (hipoklorito) erreakzionatzen du:

$$ClO_2 + HOCl \rightarrow ClO_3^- + HCl \qquad (11.9)$$

eta, azpiproduktu gisan, kloritoak eta kloratoak sortzen ditu, propietate toxikoak dituztenak. Hala ere, oxidatzaile gisan erreakzionatzen du soil-soilik, eta ez du adizio-edo ordezkapen-erreakziorik pairatzen —kloroarekin gertatzen dena—; horregatik ez du trihalometanorik sortzen edo klorofenolak eta kloraminak erreduzitzen era esanguratsu batean (Schrott, 1999). Ijaz eta kideen lanean (2000), $ClO_2$-aren, uren purifikatzaile bezala, ebaluazio exhaustiboa egiten da. Azpiproduktu moduan formatzen diren kloritoen eta kloratoen toxizitatearen kausaz, aplikatu behar diren kloro dioxidoaren dosiak limitatu egiten dira, eta inoiz ez dira 1 mg $L^{-1}$ baino handiagoak.

Uren desinfekzioan batzuetan erabiltzen den beste produktu bat kloraminak dira. Hauek *in situ* lortzen dira, urari amoniakoa gehituz eta gero kloratuz, horretarako kloro gasa erabiliz:

$$Cl_2 + 2\,H_2O \rightarrow HClO + H_3O^+ + Cl^- \qquad (11.10)$$

$$HClO + NH_4^+ \rightarrow NH_2Cl + H_3O^+ \qquad (11.11)$$

Kloraminen eragin biozida txikiagoa da kloroarena eta kloro dioxidoarena baino, ez dute trihalometanorik formatzen eta egonaldi-denbora luzeagoa dute; (dikloroaminek) usain txarra eman dezakete.

Permanganatoa, ozonoa bezala, konposatu peroxigenatua da, eta hark bezala, zuzenean erreakzionatzen du, erradikalak sortuz. Ur naturalen pH-etan, haren erreaktibitatea mugatuta dago, praktikan, oxidatzaile gisan duen egintza zuzenera:

$$MnO_4^- + 2\,H_2O + 3\,e \rightarrow MnO_2 + 4\,OH^- \qquad (11.12)$$

horrela oxidatzen ditu burdina ferrosoa, Mn(II)-a, amoniakoa eta nitritoak (nahiz eta azken kasuan, oso astiro, eta horregatik, praktikan, prozesu horiek ez dira gertatzen). Halaber, hainbat produktu organikorekin erreakzionatzen du, trihalometanoen formazioa gutxituz, ondoko erlazioa handiagoa eginez: $KMnO_4$/ Karbono Organikoaren Eduki Totala. Ahalmen desinfektatzaile moderatua du, Fe eta Mn ugari duten uren arazoak konpontzen ditu, eta trihalometanoen prekurtsoreak gutxitzen ditu.

Bibliografian erreferentzia nahikotxo topa daitezke purifikazio mikrobiologikoa egiteko erabiltzen diren produktu desberdinen abantailen eta desabantailen gainean. Adibide moduan, 11.6. taulan ematen dira Monforte eta Navarroren emaitza konparatiboak, ikuspuntu desberdinak begietsi dituztenak, eta ikuspuntu horietako bakoitzari 1 eta 5 arteko puntuak eman dizkiote, ondoko esanahiarekin:

1. Desinfektatzailea txarra da helburu horretarako edo alde horretan.
2. Desinfektatzailea ertaina da helburu horretarako edo alde horretan.
3. Desinfektatzailea ona da helburu horretarako edo alde horretan.
4. Desinfektatzailea oso ona da helburu horretarako edo alde horretan.
5. Desinfektatzailea onena da helburu horretarako edo alde horretan.

**11.6. taula. Oxidatzaile desberdinen erkaketa, helburuen arabera eta talde desberdinen arabera (Monforte eta Navarro, 1999).**

| Oxidatzailea | Desinfekzioa | Egonkortasuna | THM [a] | Azpiproduktuak | K/Z/U [b] |
|---|---|---|---|---|---|
| Kloroa eta hipokloritoa | 3 | 3 | 1 | 3 | 3 |
| $ClO_2$ | 4 | 4 | 4 | 1 | 4 |
| Kloraminak | 2 | 5 | 3 | 4 | 1 |
| Ozonoa | 5 | 1 | 5 | 2 | 5 |
| $KMnO_4$ | 2 | 3 | 3 | 5 | 4 |

| Oxidatzailea | Fe + Mn [c] | $NH_3$ | Aplikagarritasuna [d] | Ekonomia | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kloroa eta hipokloritoa | 2 | 5 | 4 | 4 | |
| $ClO_2$ | 3 | 1 | 2 | 3 | |
| Kloraminak | 1 | 1 | 2 | 2 | |
| Ozonoa | 4 | 2 | 1 | 1 | |
| $KMnO_4$ | 5 | 2 | 5 | 5 | |

[a] Trihalometanoen formazioa; [b] Kolorearen/Zaporearen/Usainaren eliminazioa;
[c] Fe-aren eta Mn-aren eliminazioa; [d] Aplikatzeko erraztasuna.

## *11.5. METALAK: OROKORTASUNAK, MERKURIOA*

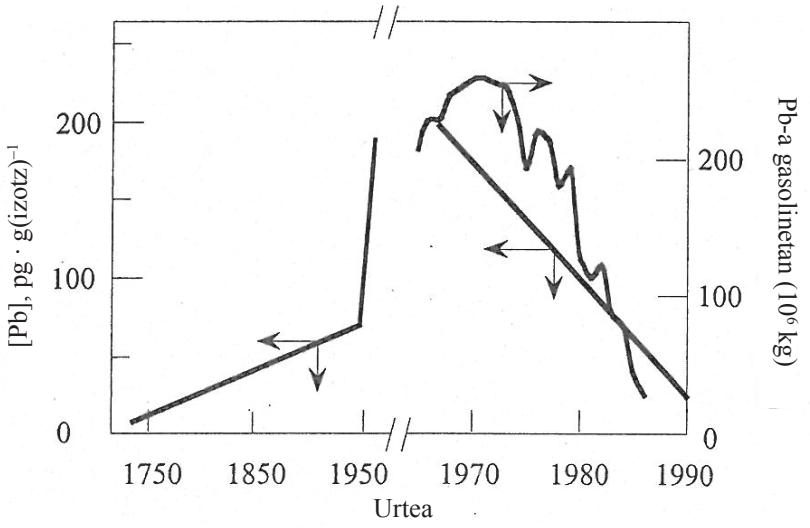
Metalak ziklo biogeokimikoetan sartzen dira prozesu naturalen bidez, esaterako, bolkanoen erupzioak, arroken eta mineralen degradazioa... baina haien omnipresentzia eta haien kontzentrazioen gorakada azken denbora hauetan, era askotako aktibitate antropogenikoen ondorio dira, 11.7. taulan erakusten den moduan. Sistema akuatikoetara iristen dira bai atmosferatik jalkiz, bai hondar-ur industrialetatik, nekazaritzakoetatik edo etxeetakoetatik. Zehatzago, kalkulatu egin da ezen Laku

Handietara iristen diren metal astunen erdia, gutxi gorabehera, airetik datorrela, partikuletan edo partikulen gainean adsorbatutako espezie moduan. Garraioa atmosferan zehar garrantzitsua dela (eta iraganean ere horrela izan zela) ondokoen arteko korrelazioak demostratzen du: alde batetik, metalaren kontzentrazioa itxuraz «kontaminatu gabeko» sistema akuatikoetan —esaterako Groenlandiako izotz-geruzak—, eta, bestetik, metalen usadioa. 11.6. irudian, efektu hori berunaren kasurako erakusten da. Ikusten denez, 1970.ean hasita, izotzetan dagoen berunaren mailetan beherapen bat agertzen da, eta data horretan gasolinetako beruna zuten aditiboak (berun tetraetiloa) ordezkatzen hasi ziren. Metalen eta haien konposatuen eraginak organismo akuatikoen gainean askotarikoak dira.

**11.7. taula. Metalen iturri antropogeniko industrialak, egonaldi-denborak giza gorputzean eta dosi hilgarriak mamiferoentzat.**

| METALAK | ITURRIAK | | | | | | | | | | | | | | $\tau$, egunak | $DL_{50}$, mg/kg* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Meatzaritza | Metalurgia | Ind. kimikoa | Aleazioak | Pinturak | Beira | Paperaren ind. | Larrua | Zuntz ind. | Ongarriak | Kloroaren ind. | Birfindegiak | Ikatz zentralak | T. nuklearra | | |
| As | x | x | x | | | x | | x | x | x | x | x | x | x | | 6 |
| Ba | | | x | | x | x | | x | x | | | | | | 65 | 13 |
| Be | x | x | | x | | | | | | | | | x | x | 180 | 4,4 |
| Bi | | x | | | | | | | | | | | | | 5 | |
| Cd | x | x | x | | x | | | | x | x | x | x | x | x | 200 | 1,3 |
| Cr | | x | x | | x | | x | x | | x | x | x | x | | 616 | 90 |
| Cu | | x | x | | | | x | x | x | x | | x | x | | 80 | |
| Hg | x | x | x | | | | x | x | x | x | x | | x | | 70 | 1,5 |
| Mn | x | | | | | | | | | x | | | x | | 17 | 18 |
| Ni | | x | | | | x | x | | x | x | | x | x | | 667 | 165 |
| Pb | x | x | x | x | x | x | x | | x | x | x | x | x | | 1460 | 70 |
| Se | x | | | | | | | | | | | | x | | | 1,3 |
| Sn | | | x | | | | | | | | x | | | | 35 | 35 |
| U | x | | x | | | | | | | | | | x | x | 100 | 1 |
| V | | x | x | | | | | | | | | x | | | 42 | |
| Zn | x | x | x | | x | | | x | | x | x | x | | | 933 | |

* DL50 zera da, populazio baten % 50 erailko lukeen dosia. Peritoneoan injektatutako kopuruak, traktu digestiboan zeharkako adsortzioa ekidin ahal izateko.




**11.6. irudia. Korrelazioa Groenlandiako izotzetako Pb-aren mailen eta AEBko gasolinetako Pb-aren kontsumoaren artean.**

Metaletatik askok organismo akuatikoen nutriente gisan dihardute, eta 10.6. taulan erakutsi ziren haien kontzentrazioak sistema akuatikoetan, eta 10.10 atalean komentatu ziren haien aldaketak urtaroetan zehar, bioaktibitatearen funtzioa, eta nola organismoaren bideragarritasuna mehatxatuta geratzen den hornikuntza nahikoa ez denean —elementu biomugatzaileen kasuan gertatzen den bezala—. Beste muturrean, bioelementu metalikoen soberakin batek ere organismoen bideragarritasuna mehatxa dezake, zeren, haien bizi-prozesuetan interferitzean, eragin toxikoak eragiten baitituzte. Sistema akuatikoetan presente dauden beste elementu batzuek, hala nola berunak eta merkurioak, efektu toxiko berberak eragin ditzakete, biomateriaren konposizioan inondik eta inora sartzen ez badira ere. Testuinguru horretan, halako kezka bat dago, gizakiarentzat eta animalientzat Pt-aren taldeko metalek izan dezaketen toxizitate posibleagatik, haien presentzia oraintsukoa baita, eta inguruan metatu egiten baitira, jadanik §2.12an aipatu zen moduan. Horrela, jakina da (Palacios *et al.,* 2000) ezen elementu horien forma metalikoa geldoa dela, erreakzio biologikoei dagokien partean behintzat, baina haien konposatuetatik batzuk, hala nola hexakloroplatinatoa eta tretrakloroplatinatoa, sentikortzaile indartsuak dira. Mikrotoxizitate-ikerketek erakutsi dute ezen platino kloruroaren DL50 (dosi letala, 50) *Photobacterium phosphoreum* delakoarentzat 25 μg $L^{-1}$ dela; dosi hori Cu-arena baino askoz baxuagoa da (200 μg $L^{-1}$). Bestalde, Pt-aren konpexu batzuk proteinetako N-arekin eta S-arekin lotzen dira, haien eginkizun entzimatikoak murriztuz. Ondoko erreferentzian (Ravindra *et al.,* 2004) txosten bibliografiko zabal bat topa daiteke, platinoaren taldeko metalen (PTM) gainean oso exhaustiboa dena: iturriak, presentzia ingurugiroaren konpartimentu desberdinetan, erreaktibitatea

eta transformazioak inguru desberdinetan, biometaketa, bioerabilgarritasuna eta osasunaren gaineko ondorioak.

Aurreko paragrafoetatik ondoriozta daitekeenez, metalen toxizitatea, inguru akuatikoetan, haiek dauden era fisiko-kimikoaren pean dago: ioi sinpleak edo konplexuak, oxidoak edo hidroxidoak, konplexu organometaliko hidro- edo liposolubleak, adsorbato-forma desberdinak partikula adsorbatzaileen gainean... hitz batean, elementuaren espeziazioaren pean, zeren zelularen osagaiekin dituzten interakzioak elementu haren espezie kimiko partikular batekin gertatzen baitira. Testuinguru horretan, eta ingurumenaren ikuspuntutik, inguru akuatiko bateko metal baten kantitate osoaren determinazioa ez da egokia; garrantzitsua dena zera da, espezie metaliko toxikoen kopurua ebaluatzea. Espezie metalikoen disolbagarritasuna eta bioeskuragarritasun orokorra, sistema akuatikoen ondoko propietate hauekin aldatzen dira: tenperaturarekin, eguraldiarekin, ezpurutasunekin, pH-arekin eta partikula adsorbatzaileen tamaina eta izaerarekin.

Adierazi den moduan, espezie toxikoak espezifikoak dira eta elementu batetik bestera aldatu egiten dira, eta horregatik akzio toxikoaren mekanismo biokimikoak ere espezifikoak dira. Horrela, $Cu^{2+}$ ioiek —hau da, kobrearen era akuatiko arruntena— proteinen base nitrogenatuekin konplexu bortitzak eratzen dituzte, eta hor sartzen dira histidinaren albo-kateak; aldiz, $Fe^{2+}$ eta $Fe^{3+}$ ioiak —burdinaren bi oxidazio-egoera ohikoenak— ez dira era bereziki bortitz batean lotzen proteinekin, eta burdina-kontzentrazio altuek eragiten dituzten efektu toxikoak oxidazio-erreakzioak katalizatzen dituztelako da (ikus §6.6), erreaktibitate oso altuko tarteko konposatuak formatuz. Ahalmen oxidatzaile bortitz hori da, seguruenik, Cr(+6)-aren toxizitate handiaren arrazoia, Cr(+3)-aren ez-toxizitate erlatiboarekin alderatuta. Metal astunen katioi dibalenteek, $M^{2+}$ ($Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$), sulfuro-taldeekiko afinitate handia erakusten dute, eta afinitate bortitz hori da, hain zuzen, haien efektu toxikoen erantzulea, zeren eta, $H_2S$-arekin gertatzen den moduan —azido sulfhidrikoak sulfuro disolbaezinak, MS, eratzen ditu—, entzima batzuen unitate sulfhidrikoen (R–S–H) erreakzioak sistema egonkorrak (R–S–M–S–R) ekoizten ditu. Eraginaren mekanismo biologikoa edozein izanik ere, metalaren eta entzimen sulfuro- zein karboxilo- zein amino-taldeen arteko loturaren eraketak entzimek katalizatzen dituzten prozesuak aldatuta geratuko dira. Gainera, metalen lotura zelularen mintzaren materialarekin gertatzen denean, zelularen hormaren zeharkako garraio-prozesuak zaildu egiten dira.

Substantzia kimiko bat (kontaminatzailea), orokorrean egonkorra bada, eta ez bada deskonposatzen eta organismo batek azkar eta bizkor iraizten ez badu, orduan haren iraupenaren ondorio larriena zera da, kontaminatzaile horren anplifikazio biologikoa kate trofikoan. Baldin organismoa depredadore baten harrapakin bilakatzen bada, harrapatzaileak harrapakinaren kantitate handiak jaten edo irensten dituenez, kontaminatzailea depredadorean kontzentratzen da. Baldin azken hori

beste depredadore goragoko baten harrapakin bilakatzen bada, kontaminatzailearen kontzentrazioaren gehikuntza areagotu egingo da kate trofikoan zehar. Metalen biometatzearen gainean iruzkin batzuk egin aurretik, erlazio batzuk deduzituko dira kontaminatzaileen kontzentrazioen eta iraupen-denboren artean.

Substantzia bat organismo batean metatuko da substantzia horren ingestio-tasa, $v_i$, iraizte-abiadura baino edo eliminazio-abiadura baino, $v_e$, handiagoa denean. Inguru jakin batean (janari jakin bat), ingestio-abiadura konstantea izango da, eta, bestalde, eliminazioa kontaminatzailearen kontzentrazioaren, [C], proportzionala izango da. Matematikoki, bi baldintza horiek ondoko abiadura-ekuazioek adieraziko dituzte:

$$v_i = \frac{d[C]}{dt} = \text{Kte.} \qquad v_e = -\frac{d[C]}{dt} = k[C] \tag{11.13}$$

Ikusten denez, zinetikak zero ordenakoak eta bat ordenakoak dira, hurrenez hurren, eta $k$, pseudo-lehen ordenako prozesuaren tasa-konstantea da. Baldin hasiera batean organismoan ez badago kontaminatzailerik, hots, $t = 0$ denean $[C]_0 = 0$ bada, orduan, hasierako eliminazio-abiadura ere zero izango da, eta haziz joango da [C] haziz doan heinean, eta une bat iritsiko da non eliminazio-abiadura ingestio-tasaren berdina izango baita. Une horretatik aurrera [C]-a ez da aldatzen, hots, sistema egoera estazionarioan egongo da. Egoera estazionarioaren aplikazioak, $v_i = v_e$, kontaminatzailearen kontzentrazio estazionarioa kalkulatzea ahalbidetzen du:

$$[C]_{est} = \frac{\text{Kte}}{k} \tag{11.14}$$

eta, ikusten denez, eliminazio-prozesuaren tasa-konstantearen funtzioa da. Orain kontaminatzailearen iraupen-denbora (egonaldi-denbora), $\tau$, ondoko eran definitzen da —atmosferako kontaminatzaileen bizitza-denborak bere garaian definitu ziren modu berean (4.1. atala)—: kontaminatzailearen kontzentrazioa hasierako balioaren $1/e$-raino murriztu arte behar den denbora; eta, horrela, kontaminatzailearen kontzentrazio estazionarioa iraupen-denboraren funtzio zuzena da:

$$[C]_{est} = \text{Kte} \cdot \tau \tag{11.15}$$

11.7. taulan giza gorputzeko zenbait metalen $\tau$-ren balioak ematen dira. Horietariko batzuek batez besteko egonaldi-denbora luzeak dituzte; horrek, organismoan, haien metatzea dakar, eta arriskua izan daiteke osasunarentzat. Testuinguru horretan, orain dela urte batzuk Hungarian egindako 1.000tik gorako autopsiatan zera topatu zen: giltzurrunetan, biriketan, gibelean eta guruin adrenaletan, Pb-aren eta Cd-aren kontzentrazioak 1 eta 78 mg artekoak zirela, organo sikuaren kg bakoitzeko. 11.7. taulan ematen dira, ugaztunentzat, zenbait metalen dosi letalak.

Ohikoa izan da gizakietan eta askotariko organismoetan aurkitutako metalen kontzentrazioen balio altuak anplifikazio biologikoari egoztea: planktonak kobrea 90.000 aldiz gehiagoraino kontzentratzen du, kobaltoa 16.000 aldiz gehiagoraino, eta beruna 12.000 aldiz gehiagoraino, balio horiek maila akuatikoetan topatzen direnekiko; muskuiluek eta txirlek erakusten dituzten merkurio- eta kadmio-kontzentrazioak itsasoan topatzen direnak baino $10^4$ aldiz inguru handiagoak dira; oso altuak dira, halaber, kate trofikoaren goi-mailetako organismo akuatikoetan dauden merkurioaren kontzentrazioak, esaterako, atunetan eta ezpata-arrainetan. Hala ere, ez du ematen eztabaidaezina direnik metalen metatze horiek bioanplifikazio biologikoaren ondorio izatea.

Sistema akuosoetan metalek eragiten duten kontaminazioaren gaineko orokortasun horiek osatu egin beharko lirateke bibliografian berunari, kadmioari eta merkurioari buruz topa daitezkeen ikerketa ugarien deskripzio batekin, metal arriskutsuenak eta kaltegarrienak, hain zuzen. Horrelako azterketa bat, hemen, testuingurutik kanpo dagoela dirudi, nahiz eta, hala ere, atal hau burutzeko, Hg-aren kontaminazioaren gaineko paragrafo batzuk sartuko diren, zeren Hg-a zenbait kontaminazio akuatiko hilgarritan elementu nagusia izan baita, eta gertaerok Londresko eta Los Angelesko kontaminazio atmosferikoaren episodioak bezain ospetsuak izan dira. Gainera, merkurioa, bakterioek katalizatzen dituzten metilazioaren erredox prozesuetako tartekaritzaren eredu interesgarria da.

Merkurioa da inguruko tenperaturan likidoa den metal bakarra, eta lurrunkor samarra da, haren bapore-presioa, 20 °C-an, 14 mg · $m^{-3}$ izanik. Naturan, era librean topa daiteke, nahiz eta haren mineral nagusia HgS-a izan (zinabrioa). Zinabrioa berunaren, zilarraren eta zinkaren mineralekin batera sarri agertzen da. Ekoizpen mundiala gainbehera doa 70eko urteetatik hona, eta, gaur egun, 2.000 t · urte ingurukoa da. Merkurioa atmosferara emititzen da bai iturri naturaletatik eta bai iturri antropogenikoetatik. Iturri antropogeniko nagusien artean, ikatzaren errekuntza, zaramen errausketa, metalen meatzaritza, plastikoen ekoizpena (batez dere PVCa) eta odontologia daude, eta 2010ean egotzitakoa 1960 t-tan estimatzen da (UNEP, 2013); bestalde, lurreko iturri naturaletatik (bolkanoak eta aktibitate geotermikoa, lurzoruetatik ihes egiten duena, basoetako suteak, jalkitako merkurioa atmosferara berregotzia...) atmosferara egozten den merkurio globala 1.000 eta 3.200 tona/urte-tan estimatzen da, eta ozeanoetatik egozten dena 800 eta 2.600 tona/urte-tan (Li *et al.,* 2009). Zentral termikoak eta termoelektrikoak dira atmosferarako emisioen iturri puntual garrantzitsuenak —475 t, 2010.ean—, eta horregatik EPAk ikatzezko zentral termoelektriko handien Hg-emisioak erregulatu egin zituen.

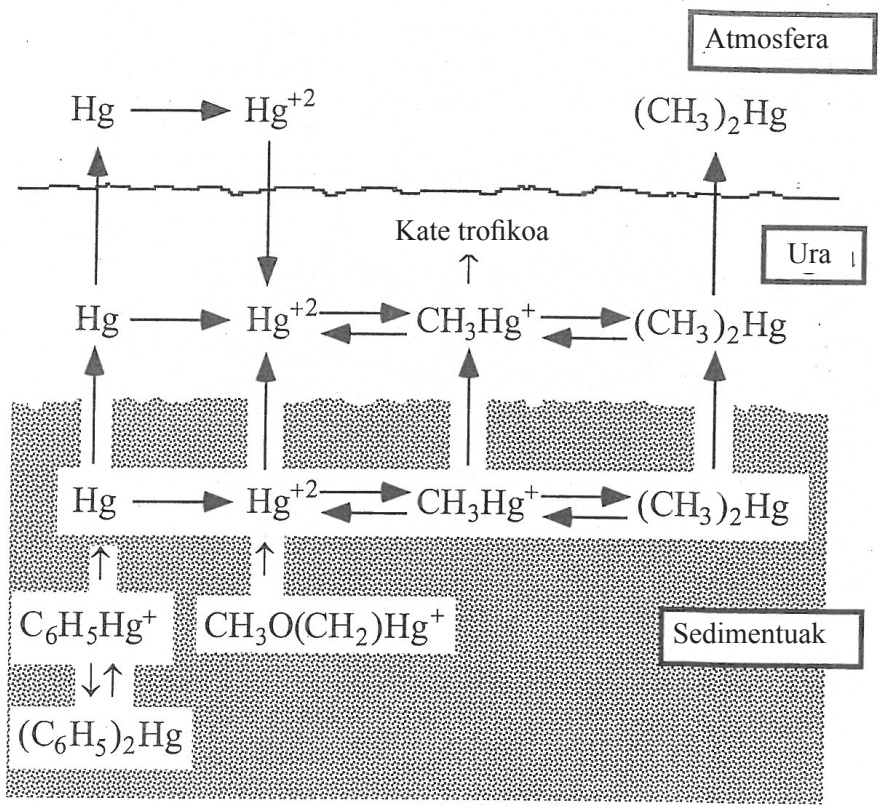
Oraintsu egindako txosten bat (UNEP, 2013) izan da lehen ahalegina sistema akuatikoetara egiten diren deskarga eta emisioen inbentario global bat egiteko; horretarako hiru iturri mota hartzen ditu kontuan: puntualak, hala nola industriak, haien deskargak 185 tona/urte ingurukoak dira; toki kontaminatuak, hala nola meategiak, zabortegiak, eta abar, eta haien kontribuzioak 8-33 tona/urte-koak dira,

eta urrearen eskala txikiko meatze artesanalen deskargak, sistema terrestreetara zein akuatikoetara, 800 t/urte ingurukoak dira; eta deforestazioak ibaietako eta lakuetako uretara 260 t inguru mugitzen ditu. Horrela, deskarga antropogenikoak gutxienez 1.000 t/urte direla kuantifikatzen da. Deskarga antropogenikoak zera ekarri du: azken ehun urteotan, ozeanoetako sakoneraren lehen ehun metroetan dagoen merkurio kantitatea bikoiztu egin da; aldiz, ur sakonagoetan, kantitatea soilik gehitu da % 10 eta % 25 artean, eta hori gertatzen da merkurioaren gainazaletik ur sakonetarainoko transferentzia oso motela delako. Horrek ez du eragotzi toki jakin batzuetan eginiko merkurio-deskargek kontaminazio-episodioak sortzea, zeren eta merkurioa metal toxikoenetariko bat baita, nahiz eta 60ko hamarkadara arte pentsatzen zen ez zela kaltegarria; orduan suposatu egiten zen ezen aktibitate antropogenikoek askatzen zutela merkuriorik gehiena, edo solido ez-organikoek absorbatzen zutela edo disolbaezina den merkurio (+2) sulfuro bilakatzen zela. Are gehiago, merkurioaren forma batzuk mendeetan zehar erabili izan dira Medikuntzan, antisifilitiko, antiseptiko eta diuretiko moduan.

Merkurioaren toxizitatea metal horrek duen forma fisiko-kimikoaren arabera aldatzen da. Merkurioa forma ez-organikoetan eta organikoetan agertzen da. Lehendabizikoen artean, bai egoera elementalean ($Hg^0$) eta bai konposatu merkuriosoak eta merkurikoak ($Hg^+$ eta $Hg^{2+}$, hurrenez hurren) formatuz agertzen da. Merkurio likidoaren ingestioa edo haren konposatu ez-organikoena, % 98 baino gehiagoan, azkar iraizten da, gorozkietan edo gernuan, eta, ez badira behin eta berriro ingeritzen edo kopuru masiboetan ingeritzen, konposatuok nahiko kaltegabeak dira, nahiz eta konposatu ez-organiko disolbagarrien ingestio jarraituak giltzurrunen eta gibelaren gainean eragin dezakeen. Desberdina da merkurioaren baporeen kasua. Inhalatzen direnean, depositatzen diren lehen tokia birikak dira, eta jadanik biriketako ehunetan kalteak eragin ditzake. Gero, odol-korrontera iristen dira, eta langa hematoentzefalikoa gaindi dezakete, eta kalte zerebralak eragin. Edozein kasutan, merkurio ez-organikoak eragindako pozoiketa-kasu gehienek izaera kronikoa dute, eta orokorrean, giltzurrunen, gibelaren eta hesteen gainean eragiten dute, eta sarri askotan itzulgarriak dira.

Merkurioak konposatu organikoak ere formatzen ditu. Garrantzitsuenak ondokoak dira: fenilmerkurioa, metoximerkurioa eta alkilmerkurioa. Konposatu horietatik ohikoenak azken biak dira, eta horien artetik kaltegarriena, metilmerkurioa. Metilmerkurioa omnipresentea da, zeren bakterio metanogenikoek eta sedimentu akuatikoetako zenbait onddok metilmerkurio bilakatzen baitituzte merkurioaren beste forma guztiak, 11.7. irudiak eskematikoki erakusten duen moduan. Zehazki, merkurio ez-organikoaren agente metilatzailea metilkobalamina da, $B_{12}$ bitaminaren antzeko konposatu bat, eta metanoaren sintesi bakterianoan tarteko produktua da. Parentesi artean, merkurioaren ziklo naturalaren barruan, bakterio batzuek garatu dute metilmerkurio toxikoaren aurrean defentsa-mekanismo bat, entzima-bikote batean datzana: metilmerkurioliasa, metil–Hg loturak apurtzen dituena, eta

merkuriorreduktasa, aurreko urratsean askatutako $Hg^{2+}$-a merkurio elementalera erreduzitzen duena, eta hori, gero, baporizatu egiten da.




**11.7. irudia. Merkurioaren metilazioa eta zikloa.**

Metil merkurioa, $(CH_3)Hg^+$, toxikoa da esposizio-bidea edozein izanik. Izatez, $(CH_3)Hg^+$ ioiak, uretan, konplexu hidratatu gisan daude, $CH_3–Hg–OH_2^+$, eta horiek oso bizkor erreakzionatzen dute uretan edo fluido biologikoetan presente dauden anioiekin. Horrela formatutako konplexu neutroak oso egonkorrak dira, behean ematen diren egonkortasun-konstanteen balioetan ikusten den moduan:

$$CH_3Hg^+ + Cl^- \rightleftarrows CH_3HgCl \qquad K = 10^{5,25}$$

$$CH_3Hg^+ + S^{2-} \rightleftarrows CH_3HgS^- \qquad K = 10^{21}$$

$$CH_3Hg^+ + CH_3HgS^- \rightleftarrows (CH_3Hg)_2S \qquad K = 10^{16,3}$$

Hain zuzen, $(CH_3)Hg^+$-aren konplexu neutroak dira mintz biologikoak zeharkatzen dituztenak. Haien arriskugarritasunaren jatorria hau da, merkurio ez-organikoarekin gertatzen ez den bezala, konplexu hauen % 90-95 absorbatu egiten da

heste-traktuan, eta odol-korrontean sartzen da. Ingestioak organoak kaltetu ditzake, esaterako, giltzurrunak eta gibela, baina, merkurio-baporeekin gertatzen den moduan, haiek langa hematoentzefalikoa gaindi dezakete, eta nerbio-sistema zentrala afektatu. 11.5. irudian erakusten da metil merkurioaren eta dimetil merkurioaren formazioa sedimentuetan. Azken hori uretan gutxi disolbatzen da, nahiko lurrunkorra da, eta atmosferaraino bapora daiteke. Metil merkurioa uretan disolbagarria da, eta sistema akuatikoetako kate trofikoan parte hartzera sartzen da.

Testuinguru horretan esan behar da merkurioa, atmosferan, batez ere espezie neutroaren forman, $Hg^0$, dagoela, erreaktibitate gutxikoa dena, eta horregatik atmosferan denbora-tarte luzeetan iraun dezake, oxidazio-erreakzioak pairatu arte; erreakzio horiek, gehienetan, ozonoak hasten ditu, eta baliteke OH erradikalek ere hastea (Bergan eta Rhode, 2001). Horrela formatu diren $Hg^{2+}$ espezieak aerosol atmosferikoetan integratzen dira, eta horien bidez, bide lehorretik edo/eta bide hezetik, sistema akuatikoetara iristen dira. Espezie oxidatuen jalkitze-tasak askoz handiagoak dira espezie neutroenak baino, baina azken hori maioritarioa izanik, merkurioak atmosferan duen egonaldi-denbora oso altua da. Zehatzago, 233 egunetan ebaluatu da (Kvietkus eta Sakalys, 2001); denbora-tarte horretan distantzia handietara garraia daiteke, munduari jira osoa behin edo birritan emateko beste.

Bukatzeko, merkurioak eragindako pozoitze-episodioen gaineko iruzkin batzuk. Ospetsuena Japoniako arrantzale-herri batekoa zen, Minamata-koa, izen bereko badia batean kokatua, eta badia horretara plastiko-fabrika batek hondar-urak isurtzen zituen; hondar-ur horiek metalen barietate handia zuten: manganesoa, talioa, merkurioa, selenioa, kobrea eta beruna.

Kumamoto-ko Unibertsitateak egindako ikerketa serio batek metilmerkurioa identifikatu zuen pozoiduraren eragile moduan. Badiako sedimentuetan aurkitutako merkurioaren kontzentrazioak 10 ppm eta 100 ppm artekoak ziren, eta arrainetan 5 ppm eta 40 ppm artekoak (konparatu 11.7. taulako kate trofikoetako kontzentrazioekin). Arrainaren ingestioaren kausaz (arraina Minamata-ko biztanleen elikagai nagusia zen), epaitegietan onartutako kaltetuen kopurua (prozesu luze eta korapilatsuen ondoren) 2.209koa izan zen, eta horietatik 730 hildako. Episodio horretan du abiapuntua merkurioak, eta bereziki metilmerkurioak, eragindako pozoiduraren gainean ikasitakoaren atal handiak. Jadanik adierazi denez, metilmerkurioa neurotoxikoa da, eta funtzio sentsorialak, bisualak eta auditiboak dira erasanak, eta horiekin batera koordinazioarekin erlazionaturiko zerebroaren guneak ere, bereziki zerebeloa. Esposizio jarraituaren ondoko pozoiketa progresiboaren sintomak hauek dira:

1.- Hasieran, sintoma ez-espezifikoak, hala nola parestesia, egonezina, ikusmen lausoa, suminkortasuna eta depresioa; sintoma horietako batzuek izaera psikopatologikoa dute, eta horregatik pozoiketak detekziotik ihes egin dezake.

2.- Kasu gogorrenetan, ikusmenaren eremuaren konstrikzio kontzentrikoaren sintomak agertzen dira, ataxia eta gorreria.

3.- Kasu larrienetan, pazienteak koma-egoeran sar daitezke, eta hil.

Metilmerkurioak langa hematoentzefalikoa zeharkatzen duen era berean, plazenta ere zeharkatzen du, fetoaren gainean bortizki eraginez. Izan ere, egon dira pozoiketaren sintomarik izan ez duten emakumeak, edo sintoma oso arinak izan dituztenak, eta malformazio mental edo/eta fisikoak zituzten haurrak argiratu dituztenak.

Merkurioak eragindako beste episodio antzeko bat, geroago gertatu zena eta hau ere arrainaren ingestioak eragindakoa, Niigata-n gertatu zen, hau ere Japonian, 1965ean; kasu honetan azetaldehido-fabrika baten efluenteengatik. Erasandakoen kopurua 690 izan zen. Asiako merkurio-kontaminazioaren gainean, (Li *et al.,* 2009) erreferentzia berrikuspen bat da, uren, sedimenduen eta lurzoruen kontaminazio-mailekin, eta haiek eragin zituzten arrazoiekin. Bukatzeko, merkurioak eragindako pozoiketa handiena Iraken gertatu zen, 1971n. Nahiz eta episodio horrek ez izan jatorri akuatikoa, eta, hein batean, testuingurutik kanpo egon, haren larritasunagatik aipatzen da hemen. Arrazoia zerealen ingestioa izan zen, hasiera batean ereiterako dedikatuak zeudenak eta fungizida organomerkurikoekin tratatuak izan zirenak. Ospitaleetan hartutako gaixoen kopurua 6.500 izan zen, eta hildakoak 450. Bukatzeko, UNEPren babes pean (United Nations Environmental Programme) eta 2009an hasita, talde batek lanean dihardu, INC5 (Intergovernmental Negotiating Committee), merkurioak eragindako kalteak leunduko lituzkeen hitzarmen lotesle mundial bat lantzeko. Genevan, 2013ko urtarrilean aurkeztu den dokumentua, 2013ko urrian, Minamata-n eta Kumamoto-n egingo den Plenipotentziarioen Biltzarrean sinatuko da.

EPAk edateko uretarako finkatu duen merkurio-maila maximoa 2 ppb da, EBk finkatutakoa, 1 ppb, eta OMSk (Osasunaren Mundu Erakundea) gomendatutakoa, 6 ppb (merkurio ez-organikoa).

### *11.6. KONTAMINATZAILEEN BIOMETAKETA*

Gauza jakina da, eta ondo jakina, airean, uretan, lurzoruan eta sedimentuetan presente dauden kontaminatzaileek organismoen barnealdeetara migratzen dutela: landareak, ornogabeak, arrainak, hegaztiak, ugaztunak... eta organismotik organismora garraia daitezke, eta sarri agertzen den ondorioa zera da, goi-maila trofikoetan haien kontzentrazio altuak agertzen direla. Ekosistema akuatikoetara mugatuz, jadanik 1960ko hamarkadan, agerian geratu zen kontaminatzaile batzuk arrainetan metatu egiten zirela, inguru akuatikoan haiek zituzten kontzentrazioetan baino kontzentrazio askoz altuagoetan. Biometaketa horien gaineko ikerketak bi helbururen atzean

zebiltzan: lehen helburu bat, arrainen babesa eta haiekin interakzionatzen dutenena; eta bigarren helburu bat, giza osasunaren babesa, Kumamoto-ko Unibertsitatearen ikerketek argitu zuten moduan. Bibliografian termino desberdinak erabiltzen dira organismo akuatikoetan gertatzen den kontaminatzaileen metaketa hau deskribatzeko edo definitzeko, eta batzuetan era ez-zuzen batean, eta horregatik lehen azpiatal batean erabiliko diren terminoen definizio zehatza egingo da.

i) Definizioak: biometaketa, erlazionatutako magnitudeak eta unitateak

Biometaketa aipatzen denean, zera ulertzen da: kontaminatzaile bat organismo batean, edo komunitate biologiko batean, metatzea, bai uretatik zuzenean hartzeagatik, edo/eta ingestioz; eta termino hau erabiltzen da bai metatzearen prozesu dinamikoak deskribatzeko eta bai hark organismoan duen bukaerako ondorioa deskribatzeko. Kontaminantea fase akuosoaren eta fase biologikoaren artean gertatzen den banaketaren ondoko biometaketaren atala, biokontzentrazio deitzen da, eta zakatzak eta urarekin kontaktuan dauden ehunak dira kontaminatzailea organismora sartzeko bideak. Biometaketa elikagai kontaminatuen ingestioz gertatzen denean, biomagnifikazioz hitz egiten da. Arrainen ekotoxikologian, biokontzentrazio- eta biomagnifikazio-prozesuen eragin konbinatua adierazten du biometaketa terminoak. Komeni da argitzea ezen, kasu askotan, ez dela erraza bi eremu horiek bereiztea eta mugatzea, landa-ikerketetan zein laborategiko determinazioetan. Aipatutako bi kontzeptu horiek edozein kontaminatzaile motari aplikatzen zaizkie, hala nola metalen katioiei ($Hg^{2+}$), eta organometalikoei (metilmerkurioa), organikoei —gero §11.8an aztertuko direnen modukoak—, nutrienteei... Biokontzentrazioaren eta biomagnifikazioaren kuantifikazioa egiteko, biokontzentrazio-faktoreak (BKF) eta biometatze-faktoreak (BMF) erabiltzen dira. Baldintza estazionarioetan, BKFak eta BMFak kontaminatzaile baten kontzentrazioak definitzen dituzte, dagokion organismoaren biomateria-unitateko, adibidez, μg kontaminatzaile/kg arrain; eta, halaber, termino erlatiboak ere erabil daitezke: kontzentrazioa arrainean/kontzentrazioa konpartimentuan (ura, elikagaia...) (Streit, 1998). Organismo batean, kontaminatzaile baten presentzian, eta iraunkortasun-denboren dedukzioan adierazi zen moduan, kontaminatzailearen kontzentrazioa organismoan [C] denborarekin haziz doa egoera estazionarioa lortu arte; argi dago ezen BKF($t$) eta BMF($t$) direlakoek funtzionalitate berberari jarraituko diotela, eta, nahiz eta batzuetan denboraren zeharkako bilakaera horien datuak topatzen diren, eskuarki erabilitako magnitudeak eta neurriak, estazionarioak dira, orekakoak. Adierazi den moduan, biometaketa-ikerketetan erabiltzen diren unitateak, kontaminante-masa/biomateria freskoaren masa; edo ehun sikuaren masa, ur-masaren unitatean dagoen kontaminatzaile masarekiko; edo biomateriaren bolumen-unitatean dagoen kontaminatzaile-masa ur-bolumen unitatean dagoen kontaminatzaile-masarekiko; eta batzuetan, bibliografian anbiguetateak ikusten dira BKFaren eta BMFaren balioak espezifikatzeko erabilitako unitateetan; beraz, beharrezkoa da, haien oinarrien kalkulua egiten denean, prezisioz adierazi behar dira, 11.8. taulan ematen diren unitateen adibideen ildoan.

**11.8. taula. BKFaren eta BMFaren kalkuluetan onargarriak diren unitateak [a].**

| Oinarria | Kontzentrazioa, erreferentzia-konpartimentua | Kontzentrazioa, organismo akuatikoa (arraina) | BKFaren eta BMFaren kalkuluaren oinarriaren adierazpena |
|---|---|---|---|
| Bolumena | µg kontaminatzaile/ur-litro (µg/L) | µg kontaminatzaile/arrain-litro (µg/L) | Bolumena |
| Pisu hezea | µg kontaminatzaile/ur-kilo (µg/kg) | µg kontaminatzaile/arrain hezearen kilo (µg/kg) | Pisu hezea |
| Pisu sikua | µg kontaminatzaile/ur-kilo (µg/kg) | µg kontaminatzaile/arrain siku kilo, (µg/kg) | Pisu sikua |
| Lipidoak | µg kontaminatzaile/ur-kilo (µg/kg) | µg kontaminatzaile/ arrainaren lipido-kilo, (µg/kg) | Lipidoa |

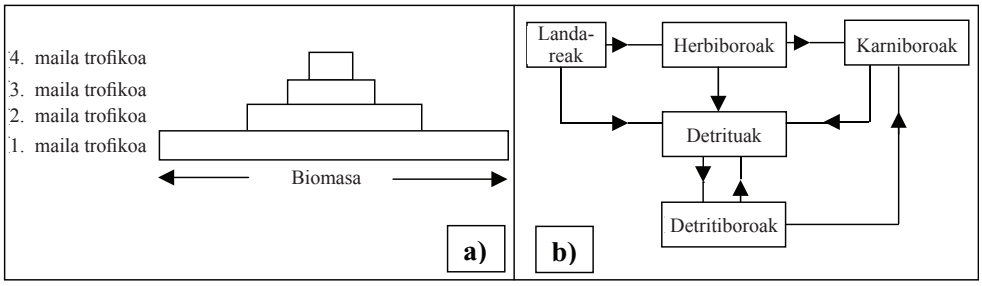
[a] (Streit, 1998), egokitua.

Zertan esaterik ez dago ezen BKFaren eta BMFaren balioak zeharo desberdinak direla haien kalkulua egiteko erabili den oinarriaren arabera. Arrainen kasuan, espezie desberdinen ur-kantitatea nahiko antzekoa da, % 72, gutxi gorabehera, eta pisu sikuaren oinarriaren gainean kalkulatutako biometatze-faktoreak, gutxi gorabehera, 3,6 aldiz handiagoak dira pisu hezearen oinarriaren gainean kalkulatutakoak baino, interazkio espezifikorik ez duten kontaminatzaileen kasuan, hala nola organiko lipofilikoetan. Hala ere, arau hurbil horrek ez du baliokidetzarik biometatze-faktoreak erkatu nahi direnean pisu sikuko edo hezeko oinarrietan kalkulatutakoak eta lipido-oinarrian kalkulatutakoak, zeren eta lipidoak oso aldakorrak baitira espezie batetik beste espezie batera, edukiak % 1 eta % 25 artekoak izanik. Biometatze-faktoreen azterketarekin hurrengo azpiatalean jarraitu baino lehen, eta haiek beste banaketa-koefizienterekin dituzten erlazioekin —partzialki §5.5ean aztertu zirenak— jarraitu baino lehen, eta, behar bada, monografia honen testuingurutik kanpo, eta arinki baino ez bada ere, hurbilketa ekologikoa adieraziko da, biometatze-fenomenoen interpretazioan pioneroa izan zena.

ii) Metatzearen ikuspuntu ekologikoa

Gauza jakina da ezen organismo guztiek elikagaiak behar dituztela, eta gero, arnasketa-prozesuan, organismoaren aktibitate metabolikoetan eta estrukturaletan, energia askatzen dutela. §10.7an adierazi zenez, naturan bi organismo mota daude: autotrofoak edo fototrofoak, behar duten elikagaia konposatu ez-organikoetatik abiatuta eta fotosintesiaren prozesuaren bidez sintetizatzeko gai direnak; eta heterotrofoak, autotrofoek ekoitzitako elikagaiak kontsumitzen dituztenak (herbiboroak), edo beste heterotrofoak jaten dituztenak (karniboro primarioak), eta beste heterotrofoek jan ditzaketenak (karniboro sekundarioak), eta horrela. Horrela agertzen da ekologistek deitzen duten *elikagaien katea*, non osagai bakoitzak *maila trofiko* delakoa osatzen baitu. Biomateriaren eraldaketa maila batetik bestera % 20ko efizientziarekin, gutxi gorabehera, gertatzen da, zeren eta maila trofiko batek ingeritutako elikagaiaren atal handi bat energiaren lorpenean gastatzen da, eta beste

atal bat hondar moduan iraizten da, maila trofiko berriaren biomasa transformatu ezin denean. Efizientzia txiki horren ondorioa zera da, sistema akuatikoetan, maila batetik bestera doan biomateriaren fluxua gutxituz doala, elikagaien katean aurrera egiten den heinean. Baldin eta maila trofiko bakoitzaren biomasak harmaila moduan irudikatzen badira, bata bestearen ondoren, eta harmaila bakoitzaren zabalera maila trofiko bakoitzaren biomasarekiko proportzionala bada, piramide-formako irudi bat lortzen da, sarri *piramide ekologiko* deitzen dena, eta eskematikoki 11.8a) irudian ematen dena. Elikagaien katearekin batera, eta harekin bereizezina, katearen iraizkinak daude. Katearen iraizkinen lehen maila trofikoa bizi-organismoek ekoitzitako materia organiko ez-bizia da. Sistema akuosoetan, materia organiko horrek partikulen moduan edo MOD moduan (ikus §9.5) *detritus* izen orokorra hartzen du. Detrituak, organismoen kategoria batentzat, detritiboroak, elikagaiak dira, eta horien artean bakterio eta metazoo batzuk daude. Detritoboroek iraitzitako detrituak, beste detritoboro batzuek erabil ditzakete elikagai moduan, eta horregatik, soilik konposatu organiko sendoenak (inerteak) dira sisteman irauten dutenak. Horrela, detritu-kate bat agertzen da, harmaila desberdinekin, elikagaien katearekin erlazionatua, zeren eta protozooek edo beste animalia batzuek detritoboroak kontsumitzen baitituzte, eta horrela, elikagaien katean iraitzitako karbono organikoa berriro katera itzultzen da, 11.8b) irudian azaltzen den moduan, non lerro jarraituek elikadura adieratzen baitute, eta etenek, iraizketa.




**11.8. irudia. a) Biomasa kopuruaren irudikapen eskematikoa, lau maila trofikoko kate batean. b) Elikagaien eta detrituen kateen arteko interakzioak (Laws, 1993), egokitua.**

Bi kateen arteko interakzioa bientzat onuragarria da. Elikagaienak detrituena mesedetzen du: lehenak iraizten du azkenak elikagai moduan behar duen materia organikoa; eta alderantziz, detrituenak elikagaiena mesedetzen du: lehenak inguru-netik hondar-produktuak —potentzialki bi kateentzat toxikoak direnak— ateratzen ditu. Sistema batean, non materia organikoaren ekoizpen primarioa handiagoa baita arnasketan kontsumitutakoa baino, materia organikoa metatu egingo da landare edo animalia edo detritu moduan, eta, azkenean, sistema osoa sedimentu organikoz bete egingo litzateke. Izatez, hori da gertatzen dena ur gezatako habitat gehienetan eta itsas arro batzuetan, nahiz eta abidadura moteletan izan. Hondar organikoen

metaketa hori gertatzen da zeren eta detritu batzuk bereziki inerteak direlako, detritiboroek ez baitituzte efizientziaz degradatzen. Aitzitik, arnasketak produkzio primarioa gainditzen duenean, biomasaren urritze bat gertatzen da, eta sistemak ezin du iraun, ez baldin badago materia organikoaren kanpo-ekarpen bat. Garrantzitsua da azpimarratzea ezen produktore primarioek eta detritiboroek, iraizketaren eta arnasketaren hondar-produktuak erabiltzen dituztela. Adibidez, arnasketa-prozesuan ekoitzitako $CO_2$-a, fotosintesiaren lehengaia da, eta uretako organismo askok iraitzitako amoniakoa nitrogeno-iturri moduan erabil daiteke proteinen eta azido nukleikoen sintesian. Hondar-produktuak, produktu horiek ekoizten dituzten organismoentzat berentzat, toxikoak izan daitezke, eta sarri horrela dira. Hala ere, ongi orekatutako ekosistema batean, produktu horiek ez dute sekula kontzentrazio alturik lortzen, zeren eta produktu horiek sisteman bertan dauden beste organismoen elikagai dira, eta testuinguru horretan, detritiboroek paper funtsekoa betetzen dute, hondar organikoak kontsumituz eta parte bat detritu moduan askatuz, detritiboroen katearen elikagaia dena. Barne-birziklatzen horren kausaz, joera bat dago, konposatu organikoetan zein ez-organikoetan, sistema akuatikoetan metatzeko, zeren eta, nahiz eta konposatu gaseosoek —hala nola $CO_2$-a, $NH_3$-a edo $N_2$-a— atmosferara ihes egin dezaketen, ohiko zirkunstantzietan ihesbide horiek efizientzia gutxikoak dira, eta horregatik, zabor errefraktarioa sedimentuetan metatzen da, eta, aldi berean, zutabe akuatikoetan, materia organikoaren eta nutrienteen kontzentrazioetan handiagotze bat gertatzen da, eta horrek, bere aldetik, areagotze bat dakar ekoizpen primarioan eta arnasketan, eta gutxipen bat sedimentuen metaketak sortutako sistema akuatikoaren sakoneran. Hori da, hain zuzen *eutrofizazio* izeneko prozesu naturala, zeinak, azkenean, laku gehienak sedimentuz betetzea ekartzen baitu, ehunka edo milaka urteren ondoren, eta jadanik §11.2an aipatu zena.

Arnasketa eta iraizketa dira elikagaien eta detrituen kateen arteko edozein motatako materialen fluxuaren prozesu erabakigarriak, eta, halaber, bi kateen arteko zein kate beraren barruan gertatzen den kontaminatzaileen mugimenduena. Baldin kontaminatzailea biodegradagarria bada, kataboliza daiteke eta inokuo bilakatu; biodegradagarria ez bada, harrapakinetik harrapakinera pasa daiteke eta elikagaien katean zehar heda daiteke, edo/eta atal bat iraitzia bada, detrituen katera pasa daiteke. Elikagaien kate baten maila trofikoen artean kontaminatzaile baten banaketa prezisio nahikoarekin aztertu ahal izan denean, oro har, elkarren ondoko mailetan zehar, kontzentrazioaren gehikuntza bat behatu ahal izan da: plankton $\rightarrow$ arrain txikiak $\rightarrow$ arrain handiagoak... $\rightarrow$ hegazti arrain-jaleak; eta planktonetik azken mailatako hegaztietara, kontzentrazio-faktorea ehunekoen ordenakoa izanik. Behaketa horiek zientzialariak eraman zituzten fenomeno hau *elikagaien kateko kontzentrazioa* edo *magnifikazio biologikoa* moduan izendatzera, eta, aldi berean, azalpenen bilaketa egitera.

Elikagaien katearen teoriak biomagnifikazioa azaltzen du suposatuz ingeritutako kontaminatzailea erresistente dela bere degradazio biologikoarekiko, eta ezin dela

arnastu ez iraitzi enparau elikagaien efizientzia berdinarekin; horrela, organismo hartzailean metatzeko joera du (eskuarki koipe-ehunetan, kontaminatzaile lifofilikoen kasuan). Gorago aipatu den moduan, harmailen arteko elikagaien transferentzia ekologikoaren efizientzia % 20koa da, gutxi gorabehera; bada, kontaminatzaileak arnastua edo iraitzia izateko duen erresistentziak, efizientzia hori handiagotu egingo du, eta, adibidez, % 50era iritsiko da, eta ondorioz, kontaminatzailearen kontzentrazio estazionarioa, harraparian, 2,5 aldiz handiagoa izango da janarian duen kontzentrazioa baino. Prozesu hori bost mailetan zehar errepikatzen bada, kontaminatzailearen kontzentrazioa seigarren mailan $2{,}5^5 = 98$ aldiz handiagoa izango da lehen mailakoa baino. Biomagnifikazioaren azalpen honek bere alde onak eta txarrak ditu, baina ez dira sakonduko, monografia honen testuingurutik kanpo dagoelako; bakarrik adierazi ezen, azalpen aitzindaria izanik, metodologia esperimental arretatsu baten bidea ireki zuela, eta kontrako aldean jarri behar da korrelazio kuantitatiboen absentzia sartutako magnitudeen eta sistemen aldagai fisiko-kimikoen artean, baina horrek fenomenoari beste hurbilketa batzuk egitea ahalbidetu du. Elikagaien katearen modeloaren sinplizitatea, hein batean agerian geratzen da metal batzuen kontzentrazioen balioak, uretan, Ozeano Pazifikoaren fitoplanktonean eta zooplanktonean analizatzen direnean, kate labur batean, 11.9. taulako A katea.

**11.9. taula. Bi elikagaien katetako metalen mailak [a].**

| A ELIKAGAIEN KATEA | | | | B ELIKAGAIEN KATEA | |
|---|---|---|---|---|---|
| Metala | Itsasoko ura $ng \cdot g^{-1}$ | Fitoplanktona $mg \cdot g^{-1}$ siku | Zooplanktona $mg \cdot g^{-1}$ siku | Harmaila trofikoa | [Hg] , ppb pisu hezea |
| Ag | | 0,2 | 0,25 | Fitoplanktona | 28 |
| Cd | | 1,5 | 2,3 | Zooplanktona | 12 |
| Cu | 3,8 | 3,2 | 13,9 | Antxoak | |
| Fe | 1 | 224 | 580 | Narruazala | 10 |
| Hg | | 0,19 | 0,14 | Gonadak | 15 |
| Mn | 0,1 | 6,1 | 4,4 | Zakatzak | 30 |
| Pb | | <1,0 | 8,5 | Muskulua | 40 |
| Zn | 27 | 19 | 270 | Gibela | 90 |

[a] Erreferentziak, (Laws, 1993)-en adieraziak.

Ikusten denez, balio horiek erakusten dute ezen, metal batzuen kasuan, bai behatzen direla katean espero daitezkeen kontzentrazioen gehikuntzak: fitoplankton $\rightarrow$ zooplankton, baina hori ez dela beste batzuekin gertatzen; baina, agian, argitzaileagoak dira merkurioaren kontzentrazioaren balioak harmaila bat gehiago duen elikagaien katean, taulako B katea: fitoplankton $\rightarrow$ zooplankton $\rightarrow$ antxoa, zeinetik ondoriozta baitaiteke bioanplifikaziorik ez dela gertatu, zeren eta metalaren kontzentrazioak ordena berekoak dira katearen hiru harmailetan, nahiz eta ehun

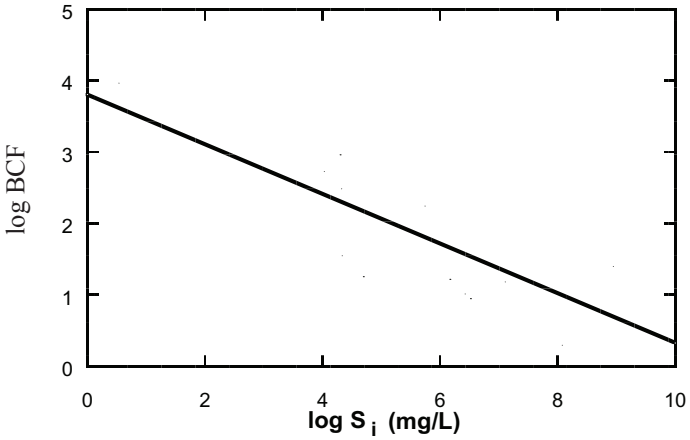
desberdinetako kontzentrazioetan diferentziak agertu. Emandako bi emaitzen multzoetatik ondoriozta daiteke ezen, organismo desberdinen artean edo organismo bereko ehun desberdinen artean, metalen kontzentrazioen diferentzietan ez dela arau orokorra harmaila trofikoa dela kontzentrazioak definitzen dituena, eta badirudi beste faktore batzuek parte hartzen dutela (metalaren espeziazioa, espezie metalikoen eta ingurune akuatikoko konplexatzaileen edo/eta biomateriaren arteko orekak...), ezaugarri biokimikoen eta fisikologikoen funtzio direnak.

iii) Hurbilketa termodinamikoa

5. kapituluan, ingurumenaren konpartimentu desberdinen arteko transferentziaren azterketa egin zen, eta, zehatzago, (5.31)-n banaketa-koefizientea, $K_{BW,i}$, definitu zen, i kontaminatzailearentzat, biotaren (B) eta uraren artekoa (W). Egiatan, $K_{BW,i}$ bat dator atal honetan definitu den biokontzentrazio-faktorearekin, KBFarekin. (5.32)-an esan zen $K_{BW,i}$-ren kalkulua ez dela erraza, eta horregatik ikusi egin behar da nola erlazionatzen den beste magnitude batzuekin, esperimentalki neurtzeko errazagoak direnak. Zehazki, konposatu organiko iraunkorren kasuan, eta kontuan hartuta *n*-oktanolak biotako lipiko-materiala era egokian imitatzen duela, $K_{BW,i}$ delakoa, $K_{OW,i}$-rekin korrelaziona daiteke, hots, *n*-oktanol-ura banaketa-koefizientearekin, ondoko erlazioaren bidez:

$$K_{BW,i} = f_B K_{OW,i} \qquad (5.36)$$

non $f_B$, biotaren lipidoen frakzioa baita. Halaber, 5.1. adibidean, kalkulatu zen, lipidotan % 5 duen laku bateko biotan espero zitekeen DDTaren kontzentrazioa, DDTaren kontzentrazioa 1ppb denean. Kalkulu horren emaitzek eman zuten BKF = $7{,}9 \times 10^4$ zela. Sandler-ek adierazten duen moduan, (5.36) korrelazio errazarekin, batek distingi dezake biota akuatikoaren eta terrestearen artean, eta animalia-materiaren eta landare-materien artean, soilik izaera lipidikoa duen biotaren frakzioa baliatuz (Sandler, 1999). Hainbat arrainentzat, mikroorganismorentzat, moluskurentzat eta sedimenturentzat ere, kopuru handian argitaratu dira $\log K_{BW,i} = a + b \log K_{OW,i}$ motako erregresioak (Streit, 1998). Nahiz eta aipatutako erregresioak baino prezisio gutxiagokoak izan, biokontzentrazio-faktoreak, konposatu organikoek uretan duten disolbagarritasunarekin korrelazionatzen dira, zeren eta, §5.8an adierazi zenez, $K_{OW,i}$ delakoak kontaminatzailearen hidrofobizitatea adierazten baitu, edo/eta, gauza bera dena, urarekiko duen errefusa haren disolbagarritasunaz kuantifika daiteke, eta korrelazio negatibo lineala agertuz $K_{OW,I}$-ren eta $S_i$-ren logaritmoen artean, bere garaian 5.4. irudian erakutsi zen moduan. 11.9. irudian, adibide moduan ematen da $K_{OW,I}$-ren eta $S_i$-ren artean espero den korrelazio lineal negatiboa (espero zitekeen halako dispertsio-maila batekin) arrain teleosteoen kasurako.




**11.9. irudia. Korrelazioa, arrain teleosteoetan konposatu organikoen biokontzentrazio-faktoreen eta haiek uretan duten disolbagarritasunaren artean (Streit, 1990), egokitua.**

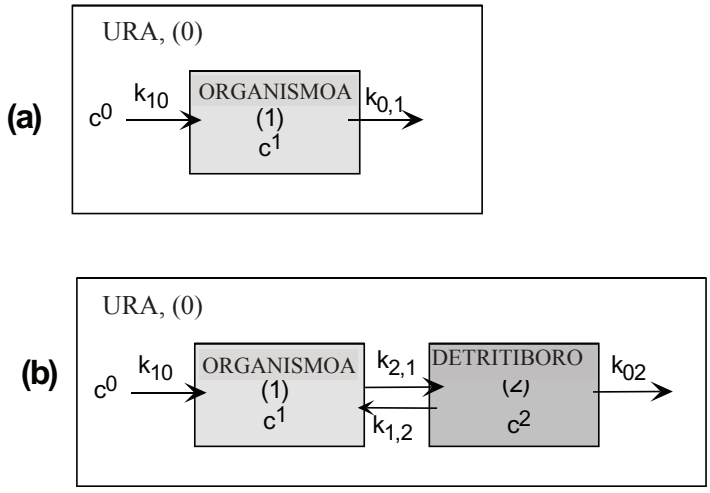
Biomagnifikazio-prozesuaren gainean, non suposatzen baita kontaminatzailearen kontzentrazioa areagotu egiten dela elikagaien katean zehar, kontaminatzaileen harrera digestiboa termodinamikoki ez da funtsean desberdina uretatik egindako harreraren aldean: digestioaren bidez odolaren korronteraino egindako banaketa antzeko eran gertatzen da zakatzak/ura gainazalean gertatzen denarekin. Zentzu batean, nahiz eta dietarako eguneroko esposizioa esposizio akuatikoaren aldean kuantitatiboki desberdina izan, bi oreka horiek koexistitu egiten dira. Hegaztietan eta ugaztunetan, zakatzak ez dituzten animaliak, argi dago kontaminazio-iturri handiena elikadura dela, eta zakatzen gabezia hori garrantzitsua dela kontaminatzaileen eliminazio-prozesuetan, zeren eta gorputz/ura interfazea ez da «mintz iragazkorra», zeinaren bidez oreka lortzen baita. Edozein kasutan, «benetako» organismo akuatikoen artean dauden kontzentrazioen diferentziak erlatiboki txikiak dira, eta ez dago kontzentrazioen gehikuntza automatikorik maila trofikoa gehitzean eta biokontzentrazioaren edo biomagnifikazioaren garrantzi erlatiboa aldatuz kontaminatzaileen esposizio-eszenategiarekiko (Streit, 1998).

Hurbilketa kualitatibo ekologikoak eta termodinamika sinpleak ez dira gai metatzearen magnitudea aurresateko desoreka-baldintzetan, eta ezin dira aplikatu edozein organismo motatan, askotariko fisiologiak dituztenak. Kontuan izanik desoreka-baldintzak ohikoak direla sistema akuatiko naturaletan, kontaminatzailearen metaketa ez da bat-batekoa, denboraren funtzioa da, ingestio- eta iraizketa prozesuen abiaduraren funtzioa da, eta horiek desberdinak dira organismo desberdinetan kontaminatzailearen igarotze-interfazearen arabera. Horregatik kontaminatzailearen bilakaera hurbilketa zinetiko baten bidez egin beharko da.

iv) Hurbilketa zinetikoa

Hurbilketa hau jadanik egin zen (11.14)-an eta (11.15)-ean, kontzentrazio estazionarioa (orekakoa) definitzeko, eta kontaminatzaile batek organismo batean igarotako batez besteko denbora definitzeko, sarrera- eta irteera-abiadurak erabiliz. Eskuarki, organismo batean, kontaminatzailearen sarrera eta irteera kontzeptuen aplikazioa modelo konpartimentalen bidez egin ohi da. Haren ingesta, eliminazioa eta lokalizazioa, gorputzaren barrualdean, prozesu zinetiko multifasikoak dira, nahiz eta, ohituraz eta erosotasunez, organismoa, bere osotasunean, konpartimentu bakartzat hartzen den; eta, are gehiago, biokontzentrazioaren kasu sinpleenean, nahikoa da beste konpartimentu bat kontuan hartzea: ura, zeren eta organismoak uretatik hartzen du kontaminatzailea eta kontaminatzailea uretara itzultzen da iraitzitako materialean. Kasu sinple hau da eskematikoki 11.10. irudian ematen dena, non erakusten baita nola elkarren ondoko konpartimentuei zenbaki bat esleitzen zaien, eta abiadura-koefizienteen azpiindizeetako lehen tokian helmuga-konpartimentuko adierazlea jartzen da, eta bigarren tokian, jatorri-konpartimentuarena. Bi konpartimentuko kasu sinple honetan, erabili behar den matematika jadanik (11.13)-(11.15) ekuazioetan tratatu zen, baina, hala ere, irudiaren izendapenarekin ados, KBF estazionarioaren balioa, (5.31)-rekin ados, zera izango da:

$$\mathrm{KBF} = \frac{(c^1)_{\mathrm{est}}}{c^0}$$




**11.10. irudia. Biometatze-prozesuetarako konpartimentu-modeloa: adibideak.**

eta organismo-konpartimentuan dagoen kontzentrazio estazionarioa lortuko da hartara sartzen den kontaminatzailearen sarrera- eta irteera-abiadurak berdintzen direnean:

$$k_{10}\, c^0 = k_{01}(c^1)_{est} \qquad (11.16)$$

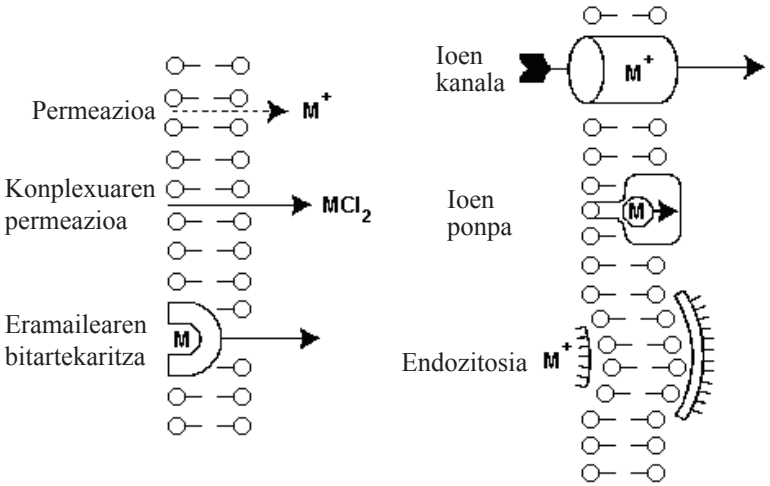
eta horretatik $(c^1)_{estaz}/c^0$ erlazioa lor daiteke, eta biokontzentrazio-koefizientea, abiadura-koefizienteen zatidura moduan aderazi:

$$KBF = \frac{k_{10}}{k_{01}} \qquad (11.17)$$

Noski, b) kasua korapilatsuagoa da; kasu hori era esplizituan eskematikoki irudian azaldu da, detritoboro baten presentziarekin, edo/eta kasu hura non 2 konpartimentua, organismoaren beraren konpartimentu metaboliko bat baita, non kontaminatzailea iraizkin bilakatzen den. Ingesta- eta kanporatze-abiadurak fugazitateetan oinarritutako formalismo baten bidez adieraz daitezke, non egoera kuasi-estazionarioa definitzen baita kontaminatzailearen ekifugazitatea dagoenean sistemaren konpartimentu guztietan, eta sistema nahi bezain korapilatsua izan daiteke fase kopuruari buruz: ura, sedimentuak, atmosfera, ur-partikulak... eta organismoen kopuruari buruz (Campfes eta Mackay, 1997). Biomagnifikazioak, beraz, fugazitatearen gehikuntza bat suposatzen du harraparitik harrapakinera, eta harrapari-harrapakin elikadura-erlazioak matrize-forma batekin ebazten dira, halako eran non elikagaien maila askoren sarrerak ez du suposatzen konplexutasun matematikoen gehikuntza bat elikagaien maila asko sartzen direnean. Sharpe eta Mackay-k (2000) eman dituzte sarrera-parametroak lortzeko metodoak eta elikagaien kate bati egindako aplikazioa, non hegaztiak eta beste espezie akuatiko eta terrestre batzuk sartzen diren. Edozein kasutan, biometatze-prozesuen iragarpen egoki batek kontuan hartu beharko ditu baldintza ekofisiologikoak eta biokimikoak, kontaminatzaile bat konpartimentu desberdinetara sartze- eta irtete-prozesuak era egokian azaltzea ahalbidetuko luketenak. Adibidez, organismoek kontaminatzaile bat harrapatzeko hainbat prozesu dituzte. Prozesu bakoitzak suposatzen du konposatuak mintz biologiko batean zehar pasatu behar duela, eta prozesu hori, batzuetan, eramaile batek lagunduta dator. 11.9. irudian, (Van Den Berg *et al.,* 1995) erreferentziatik egokituta —non jatorrizko erreferentzia ematen baita—, ematen dira, lagin moduan, kontaminatzaile batek (metala, organometalikoa edo organikoa) mintz bat zeharkatzean pairatzen dituen prozesu batzuk. Sarrera-prozesuen aniztasunak, noski, abiadura-konstanteen balio oso desberdinak ematen ditu. Horrela, amuarrain arruntaren kasurako, Cd-arentzat $k_{10}$-ren balioa 0,003-0,12 $L \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ den artean, balio hori < 0,015 $L \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ da 100 μM EDTAren disoluzioan; 0,3 $L \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ da 0,1 mM metilxanatoaren disoluzioan; eta 3 $L \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$ da 1 mM zitratoaren disoluzioan. Eta askotarikoak badira kontamiatzaileak organismora sartzeko dituen mekanismoak, askotarikoak dira ere eliminazio-prozesuak, batzuk aktiboak eta beste batzuk pasiboak. Horrela, kontaminatzaile hidrofobo gehienak uretara edo gorotzetara difusio pasiboz iraizten diren artean, hazkundea da kontaminatzaileak diluitzeko beste modu bat (kontaminatzaile bera organismoaren gorputz-masa handiagoan banatzen da), amek arrautzei (edo fetuari,

ugaztunen kasuan) egiten dieten ugaltze-transferentzia, eta edoskitzea (azken kasuan) dira kontaminatzaileak gurasoan murrizteko beste modu batzuk, eta hori kontuan hartu gabe kontaminatzailearen eraldaketa, organismoaren beraren eraikuntzan edo/eta forma inokuo batean. Diluzioaren efektu bitxi-bitxi bat hau da: algen loratzeak eragindako metilmerkurioaren diluzioa ur gezatako sistema akuatikoetan. Aurreko atalean adierazi zen moduan, metilmerkurioa oso toxikoa da, elikagaien katean metatzen da, eta gizakian arrainen bidez sartzen da. Pickhardt-ek eta kolaboratzaileek adierazten dutenez, jakin-mina sortzen zuen ezen, sarri, laku klaru eta oligotrofikoek metilmerkurioaren kantitate handiagoak zituztela ur berdatseko laku eutrofikoek baino. Horren azalpena, esperimentalki egiaztatua, zera da, algen biomasaren gehikuntzak merkurioaren metaketa gutxitu egiten duela maila trofiko altuetan, are gehiago zenbat eta handiagoa izan algen kantitatea (lortzea), zeren eta merkurioa alga askoren artean banatu behar baita. Ondorioz, alga bakoitzeko merkurio kantitatea gutxitzen denean, zooplanktonaren eguneko dietako merkurioa gutxitu egiten da, eta horrela, elkarren ondoan. Zehazki, algen kontzentrazioaren gehikuntzak erdira edo herenera gutxitu dezake zooplanktoneko metilmerkurioaren kontzentrazioa (Pickhardt *et al.,* 2002). Adibide gutxi hauen helburua biometatze-prozesuen konplexutasuna argitzea izan da, eta prezisioz egin nahi direnean, aztertu behar den sistemaren ezagutza ekofisiologiko sakona eskatzen dute.

Bukatzeko, adierazi ezen, prozesu hauen estimazio-metodoak ez-prezisoak badira, determinazio esperimentalak ere ez direla errazak; OECD (Oragnisation for Economic Co-operation and Development), ASTM (American Society for Testing and Materials) eta EPA (US Environmental Protection Agenty) erakundeek protokolo zehaztuak argitaratu dituzte arrainetan eta beste organismo akuatikoetan KBFen neurketak egiteko unean (Van Den Berg, 1995).




**11.11. irudia. Kontaminatzaileak mintza zeharkatzeko prozesuak.**

## *11.7. PETROLIOA*

Petrolioa, jakina denez, milaka molekula organiko desberdinen nahaste konplexua da. Osagai nagusiak hidrokarburoak dira, batez ere alkanoak (% 60 eta % 90 artean), zikloalkanoak eta aromatikoak. Haren konposizioan sartzen dira, halaber, S-a, N-a eta O-a duten konposatu organikoak, eta topatzen dira, halaber, metalen kontzentrazio txikiak: V, Ni, Pb, Fe. Petrolioaren konposizioa asko aldatzen da, haren sorreraren adinaren, jatorriaren, eta abarren arabera. Gaur egunean munduko lehen materia garrantzitsuena da, urtero 3.000 milioi tona (Mt) ekoizten direlarik. Petrolioan oinarritzen dira, besteak beste, era honetako aktibitateak: garraioa, energiaren ekoizpena (% 40 baino gehiago), eta era askotariko industria kimiko, hala nola plastikoak, intsektizida, farmakoak...

Petrolioaren produktuen eskala handiko ekoizpenak, garraioak, birfinketak eta erabilerak ezin dute eragotzi ingurura material horren galera batzuk gertatzea, eta horiek kontaminazio-kausa dira.

Itsasoan, kontaminazioa hainbat iturritatik dator: itsas azpiko putzuak, isuri domestikoak eta industrialak, itsasontzien garbiketaren isurketak, eta petrolio-ontzien hondoratze eta ezbehar ikusgarriak; baina badaude, halaber, isurketa naturalak, itsasoetako petrolio-hobien arrakaletatikoak. 11.10. taulan adierazten dira itsas uretan petrolioak eragindako kontaminazio-iturri nagusiak.

**11.10. taula. Itsas sistemetara isuritako petrolio kantitateen balioespenak.**

| Iturria | Isurketak, Mt · urte$^{-1}$ | |
|---|---|---|
| Iturri naturalak | | 0,25 |
| Itsasoko plataformen ekoizpena | | 0,05 |
| Garraioa | | 1,05 |
| Petrolio-ontzien eragiketa arruntak | 0,73 | |
| Beste ontzien eragiketak | 0,3 | |
| Itsasoko terminalak | 0,02 | |
| Ustekabeko isurketak | | 0,42 |
| Petrolio-ontziak | 0,40 | |
| Besteak | 0,02 | |
| Atmosfera | | 0,3 |
| Hondar-urak | | 1,12 |
| Etxeetakoak | 0,7 | |
| Udalekoak | 0,12 | |
| Birfindegiak | 0,1 | |
| Beste industria batzuk | 0,2 | |
| Ibaiak | | 0,04 |
| Zaramen isurketak | | 0,02 |
| Guztira | 3,25 | |

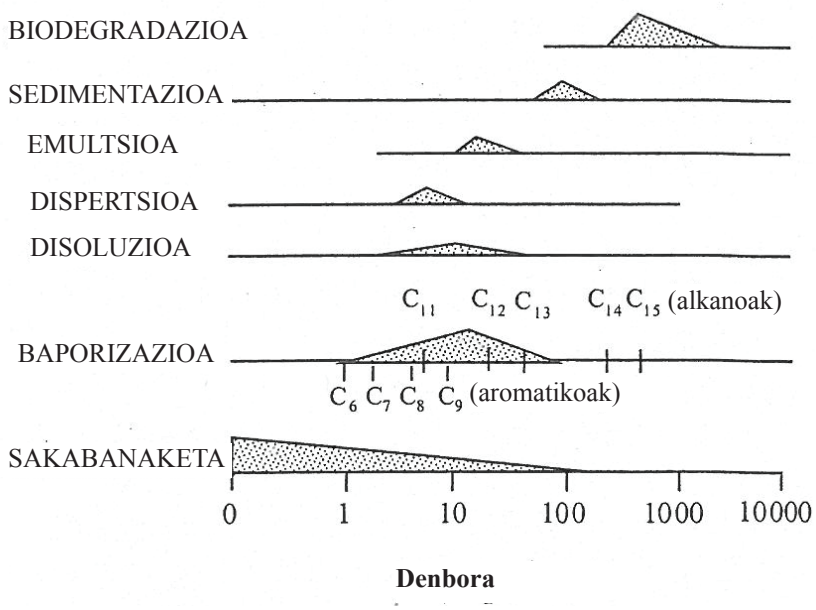
Azalpen labur batzuk, soilik. Ikusten denez, isurketa nagusiak itsasontzien eragiketa arruntetatik datoz, petrolio-ontziak izan zein ez, lehendabizikoetan zisternen lastaketagatik eta haien garbiketagatik; eta bigarrenekoetan, sentinen ponpaketagatik eta beste garbiketa-eragiketengatik.

Iruzkin berezia merezi dute isurketa akzidentalek. Horien artean, ikusgarrienak, adierazi den moduan, petrolio-ontzienak dira, eta horietako batzuk 11.11. taulan erakusten dira, baina testuinguru honetan ez dira ahaztu behar itsas plataforma petroliferoetan gertatutako isurketa akzidentalak (Chevron MP-41C, Mississippi-aren deltan, 1970ean; Ixtox I., Mexikoko Golkoan, 1979an, 0,42 Mt isuriz; Deepwater Horizon, hau ere Mexikoko Golkoan, 0,56 Mt isuriz), ezta gatazka armatuek eragindako isurketak ere (Iran-Irak gerlan, 1983an, Pertsiar golkora Iraneko putzuetatik 0,54 Mt isuri ziren; Golkoko gerlan, 1991n, Kuwaiteko putzuetatik 1,4 Mt isuri ziren). Nahiz eta atal honen enparauan itsasoaren kontaminazioaren gainean sakondu, horrek ez du esan nahi ur gezatako sistemetan ez dagoela kontaminazio-arazorik, aitzitik, itsasoen kontaminazioarekin erlazionatutako arazoak, ibaiei eta lakuei ere aplika dakiezkiekeela baizik.

**11.1. taula. Petrolio-ontzien isurketa akzidentalak.**

| Petrolio-ontzia | Urtea | Tokia | Isuritako petrolioa, Mt |
|---|---|---|---|
| Terrey Canyon | 1967 | Bretainiako kostaldea | 0,123 |
| Taxanita eta Oswego Guardian | 1972 | Hegoafrikako kostaldea | 0,10 |
| Showa Maru | 1972 | Malakako itsasartea | 0,237 |
| Olimpic Breavery | 1976 | Frantziako ipar-kostaldea | 0,25 |
| Urquiola | 1976 | Espainiako ipar-mendebaldeko kostaldea | 0,10 |
| Amoco Cadiz | 1978 | Frantziako ipar-mendebaldeko kostaldea | 0,22 |
| Atlantic Empress eta Aegean Captain | 1979 | Tobagoko ekialdea | 0,30 |
| Castillo de Bellver | 1983 | Esperantza Oneko lurmuturra | 0,25 |
| Odyssey | 1988 | Nova Scotia (Kanada) | 0,13 |
| Exxon Valdez | 1989 | Prince William itsasartea, Alaska | 0,035 |
| Mar Egeo | 1992 | Espainiako ipar-mendebaldeko kostaldea | 0,079 |
| Maerks Navigator eta Sanko Honor | 1993 | Sumatrako kostaldea | 0,255+0,096 |
| Nassia + kargaontzia | 1994 | Bosforoko itsasartea | 0,098 |
| Sea Empress | 1996 | Galesko kostaldea | 0,070 |
| Erika | 1999 | Bretainiako kostaldea | 0,01 |

Petrolio-isurketa baten bilakaeran, prozesu fisiko, kimiko eta biologikoen segida batek hartzen du parte, eta, haien zinetikaren eta intentsitatearen arabera, definituko da isurketaren inpaktua ingurugiroaren gainean. 11.12. irudian garrantzitsuenak erakusten dira: lerroaren luzerak adierazten du prozesuaren iraupen-denbora probableena (egunetan), eta altuerak, intentsitate erlatiboa. Prozesu horiei gehitu egin behar zaie orbanaren deriba, baldin eta itsas korronteak badaude, eta irudian ez dira sartu fotooxidazio-prozesuak, geroago tratatuko direnak.




**11.12. irudia. Petrolio-isurketa baten ondoko prozesuen segida (egunetan) eta intentsitate erlatiboa, ozeanoan.**

*Sakabanaketa*. Petrolioaren osagai gehienak ura baino arinagoak dira, eta horregatik petrolioaren isuri batek orban flotatzaile bat sortzen du itsasoaren gainazalean. Haize gutxirekin eta olatu txikiekin batera, orbanaren sakabanatzearen kausa nagusiak grabitatea eta indar interfazialak dira, eta horien aurka agertzen dira inertzia eta indar biskosoak. Nahiz eta petrolio motaren pean egon, sakabanatzea ez ohi da homogeneoa: aldi berean agertzen dira lodiera nabaria duten zonak, eta horiek inguratuta daude lodiera minimoa duten gainazal handi eta distiratsuak. Haizeak eta olatuek sakabanatzea areagotu egiten dute.

*Baporazioa eta disoluzioa*. Masa molekular txikieneko hidrokarburoak lurrunkor samarrak dira, eta atmosferara pasatzeko joera dute, baporizazio-prozesuaren bidez, eta prozesu honetan petrolioaren % 15-% 30 gal daiteke. Halaber, masa molekular txikieneko hidrokarburo hauek dira disolbagarritasun handiena

dutenak, eta isurketaren jatorrizko masaren % 1 baino gehiago disolbatzen da. Horregatik, petrolio-isurketa baten ezaugarriak isurketa gertatu ondoko egunean, edo bi egunen ostean, era adierazgarrian alda daitezke. Zehazki, masa molekular txikiko hidrokarburoen parte handi bat desagertu egin da. Baldin isurketa, petrolio gordinarena izan beharrean, birfindegietako gasena bada, edo gasolinena eta naftena, orduan egun gutxiren barruan baporizazioz desagertu egiten da. Argi dago frakzio astunagoek denbora luzeagoa behar dutela baporatzen. Amoco Cadiz petrolio-ontziaren kasuan, bi prozesu horien ekintza bateratuaren kausaz gertatutako petrolio-galera % 30ean estimatzen da.

*Dispertsioa eta emultsifikazioa*. Disolbatzeaz gain, petrolioa ur-zutabean sar daiteke, bertan tanta koloidaletan edo esekiduran dispertsatuz, eta hori kantitate handiagoetan gerta daiteke disoluzio-prozesuan baino. Tantatxo horiek, tamaina minimoak 1 μm-ekoak baino txikiagoak izanik, eta maximoak 1.000 μm-tik gora-koak, uraren turbulentziaz sortzen dira. Sedimentazioak eta difusio turbulentuak tantatxoak beherantz mugitzeko joera dute. Isuriaren agitazioa bortitza denean (ekaitz bat), dispertsio-prozesuak emultsioak ematera jotzen du. Emultsifikazioa ordu gutxi batzuetan gerta daiteke, tamaina handiko olatuekin eta energia-maila altuekin. Sortu egin daitezke, halaber, petrolioa uretan emultsioak eta ura petroliotan emultsioak. Lehendabizikoetan, petrolioaren gainazala handiagotu egiten da, aurrerago aipatu diren prozesu guztiak, eta degradazioa ere, azeleratuz. Bigarrenetan, petrolio-edukia % 70ekoa da, eta koloideen propietate oso egonkorrak dituzte, horrela gainazalean hiletan zehar manten daitezke, eta atzeratuz, eta are anulatuz, sakabanatze-, baporatze- eta disolbatze-prozesuak. Isuriaren bolumena handitu egiten da, eta pikor handitan agregatzen da, *mouse* izena hartzen dutenak, eta biskositate handia eta gainazal solidoetara itsaspen edo adhesio handia daukate, adibidez, hondartzetako materialekin. Edozein kasutan, nahaste-prozesu hauek (dispertsioa eta emultsifikazioa), ur-azpiko organismoak, eta are organismo bentikoak ere, petrolioaren eraginaren pean jartzeko tendentzia dute, baldin eta ur-zutabea nahiko sakona bada, eta, aldiz, ur bareetan organismo horiek ez dute sufritzen, edo era oso motelean sufritzen dute, isurketaren inpaktu zuzena.

*Sedimentazioa*. Petrolioa itsasoko ura baino arinagoa da, eta horregatik flotatu egiten du; petrolio-tantatxoak ura baino dentsoagoak diren eta esekiduran dauden partikulei itsasten zaizkienean eta lortzen den agregatuaren dentsitatea itsasoko urarena baino handiagoa denean, hondoratu egiten dira, eta horrekin batera itsas hondoko sedimentuak kontaminatu egiten dira. Epe luzera, petrolioaren isurketa akzidentalen ondoko prozesu hau da, hain zuzen, ingurumenaren mehatxu handiena, baina, zorionez, badirudi soilik petrolioaren atal txiki batek pairatzen duela prozesu hori.

*Biodegradazioa*. Prozesu honen bidez mikroorganismoek osagai hidrokarbonatuak eraldatu egiten dituzte, eta, atzenean, mineralizatu egiten dituzte. Bat baino gehiago dira petrolioa metabolizatzen (eta degradatzen) duten bakterioen eta

onddoen espezieak. Baldintza arruntetan, mikroorganismo mota horien populazioak ahulak dira sistema akuatikoetan, eta soilik ugaritzen direnean $10^7$ banako $L^{-1}$-eko ordenaren populazioetara hasten da haien kontribuzioa nabaria izaten petrolioaren desagertze-prozesuan, nahiz eta N-a eta P-a nutriente mugatzaile gerta daitezkeen. Testuinguru horretan, komeni da adieraztea ezen, Exxon Valdez-en ezbeharraren ondoren, petrolioz blaitutako hondartza batzuk ongarritu egin zirela nitrogenozko eta fosforozko gehigarri batekin, harean barneratzeko prestatuta zegoena. Hondartza horietan petrolioa bizkorrago desagertu zen ongarria jaso ez zuten hondartzetakoa baino, hidrokarburoen biodegradazioa 3-5 aldiz handiago izateraino estimulatuz. Oso zabala da bibliografia hidrokarburoen metabolismo mikrobianoaren gainean sistema akuatikoetan: itsasokoa, ur gezatakoa, lurrazpiko uretakoa..., eta horiekin kontaktuan dauden konpartimentuetan, hala nola sedimentuak eta lurzoruak. Biodegradazioak eragiten die, batez ere, 30 karbono atomo baino gutxiago dituzten hidrokarburoei, eta errazago adarkatze gutxiago daukatenei, monoaromatikoei eta zikloalkano txikienei (Salanitro, 2000).

*Fotooxidazioa*. Oxigenoaren eta argiaren presentzian, petrolioaren osagaiak, mekanismo fotokimikoen bidez, oxida daitezke. Produktu oxigenatuak sortzen dira, eskuarki aitzindariak baino disolbagarriagoak direnak, eta, zenbait kasutan, toxikoagoak. Biodegradazioko eta fotooxidazioko esperimentu bateratuek erakusten dute ezen, mikroorganismoen populazio naturalek, 20 °C-an eta nutriente nahikoen presentzian, petrolio gordinaren % 28, 8 astetan degradatzen duten artean, portzentaje hori, denbora berdinerako, % 36ra igotzen dela petrolioak fotooxidazio-tratamendu bat pairatzen duenan; tratamendu horrek petrolioaren osagai aromatikoei eragiten die eta substantzia polar transformatzen ditu, biodegradaziorako gai direnak (Dutta eta Harayama, 2000).

Behin masa molekular txikia duten konposatuak eliminatuta daudenean, oraindik masa molekular handia duten alkaternak geratzen dira, mundrun-pikorrak osatzen dituztenak, ez-toxikoak, urte batzuetako bizi-denbora dutenak eta sarri gure hondartzetako eta kostaldeko paisaietako bisitari desatseginak.

Naturak duen ahalmen garbitzaile (asimilatzaile, berriztatzaile) handiaren adibide argitzailea, Exxon Valdez-ek 1989ko martxoan isuritako petrolioaren bilakaera da. 11.9. taulan ikusten den moduan, 35.000 t petrolio isuri ziren, Artikoan aterata. 1992ko udagoienean ez zen petroliorik geratzen itsaso gainean flotatzen. % 14 errekuperatu egin zen; % 20, baporatu egin zen eta atmosferan degradatu —prozesu oxidatzaileen segida, 4. kapituluan eman ziren—; % 50, hondartzetan, itsasoaren gainazalean edo ur-zutabean biodegradatu zen; % 13, sedimentuetan mantentzen zen; % 2, kostaldean mantentzen zen eta % 1, ur-zutabean dispertsatuta mantentzen zen.

Petrolio-isuri masibo batek ingurumenean sortzen dituen ondorioak isuri hori gertatzen den tokiaren araberakoak izango dira. Baldin isuria kostaldetik urrun

gertatzen bada, orduan, gainazalean, edo gainazaletik hurbil dauden organismoen gainean eragingo du. Baldin kostaldetik hurbil gertatzen bada, eragina, aurreko organismoez gain, ekosistema bentonikoetako biztanleetara hedatuko da, eta, halaber, kostaldeko ekosistemetakoetara, hegaztitan, arrain- eta itsaski-kumetan aberatsak direnak. Petrolioaren ondorioak bi eratakoak dira. Lehena, fisiko-mekanikoa, non sartzen baitira uretako organismoak petrolioz estaltzearekin lotutako ondorioak. Organismo kaltetuenak itsas hegaztien mota batzuk izan dira, zehazkiago, pottorroak, pinguinoak eta ahateak. Espezie horiek bereziki dira sentiberak zeren eta haiek biziaren parterik handiena itsasoaren gainazalean igarotzen dute, edo/eta hegalari eskasak edo ez-hegalariak dira, eta, arrisku baten aurrean, murgildu egiten dira hegaz egin beharrean. Horregatik ez da probablea petrolio-isuri batetik ihes egitea, murgilketa bakoitzaren ostean berriro gainazalera itzultzen baitira. Baldintza arruntetan, haien lumak harroak dira, airez betetako espazio isolatuak dituztenak, hegaztiari flotagarritasuna eta isolamendu termikoa ematen dizkiotenak. Lumak petrolioz blaitzen direnean, airea duten espazioak desagertu egiten dira, urez edo petrolioz betetzen baitira. Lumen gainpisuak hegaldia eragozten die, eta, are gehiago, hondoratu egin daitezke flotagarritasuna galtzen dutenean. Halaber, isolamendu gabe geratzean, haietako batzuk hipotermiaz hil daitezke. Bigarren ondorioa, petrolioaren osagaien toxizitatetik eratorritakoa da. Hidrokarburo aromatikoak, bereziki bentzenoa eta toluenoa, toxikoenak dira, gero, zikloalkanoak eta olefinak, eta toxizitate baxuena dutenak alkanoak dira, eta azken horien artean, tamaina molekular txikiena dutenak toxikoenak dira. Badirudi hidrokarburoen toxizitatearen jatorria ondoko hau dela, haiek mintz zelularraren atal lipidikoari gehitzen (txertatzen, disolbatzen) zaizkiola, eta horrela mintz zelularraren barnealdearen eta kanpoaldearen arteko substantzien elkartrukearen mekanismoaren gainean eragiten dela. Muturreko baldintzetan, hidrokarburoek mintz zelularra «disolba» dezakete, hots, mintz zelularraren lisia eragin dezakete. Organismo akuatikoen gainean petrolioak dituen ondorio letalak organismoaren naturaren menpean daude, noski, baina sistema akuatikoetan petrolioak duen batez besteko kontzentrazioan (10 ppb, ozeanoetan), ez dirudi eragiten duenik organismo gehienen gainean. Isurietara itzuliz, eta petrolioz zikindutako eta blaitutako hegaztietara itzuliz, lumak garbitzen saiatuko dira, baina, prozesu horretan, lumajean dagoen petrolioaren % 50eraino irentsi dezakete, eta, ondorioz, irentsitakoaren efektu toxikoengatik hil egiten dira. Petrolioaren isurien ondorioz urtero hiltzen diren hegaztien kopurua ehunka milatan kalkulatzen da. Laburbilduz, isuria lurretik nahiko urrun gertatzen bada, petrolioaren osagai gehienak desagertuta egongo dira, edo kontzentrazio hutsaletara murriztuta egongo dira, orbana kostaldera iristen denerako. Horrelako kasuetan, kalte ekologiko nagusiak, seguru asko, itsasoko hegaztien lohitzeagatik etorriko dira. Exxon Valdezen isuriagatik gertatutako hegazti hilen kopurua 100.000 inguruan kalkulatzen da. Isuria kostaldetik hurbil gertatzen denean, kalte ekologikoa askoz handiagoa da. Petrolioa kostara irits daiteke degradazioak haren toxizitatearen atal handi bat gutxitu baino lehenago, eta toxizitateak eragingo du kostaldeko organismoen eta

organismo bentonikoen gainean. Organismo mugikorrek, hala nola arrainek, orbana saihets dezakete, baina defentsa-mekanismo hori ez da hutsik gabekoa, eta horrela demostratu zen Buzzard badiako kostan arrain hilen kopuru handia topatu zenean, kosta ondoko Florida-ren hondoratzearen ondoren, 1969an.

Prestige ontziaren ezbeharrak, Galiziako kostaldetik hurbil, bere garaian eztabaida handia sortu zuen, eta alde desberdinen gainean bibliografia zientifikoan hainbat argitalpen daude. Nahiz eta, jadanik esan denez, petrolioaren isurketa gehiegizko batek eragiten duen kontaminazioaren ondorio ageria, erasandako eskualdean orokorrean, itsasoko floran eta faunan heriotza-tasa altua eragin, petrolioaren osagai batzuek, gainera, ondorio azpiletalak eragin ditzakete eskualdeko espezie egoiliarren artean, eta haien biziraupena, distribuzioa eta populazioa gutxitu.

Beste konposatu toxikoen artean, petrolioan metalak agertzen dira, hala nola Cr, Cu, Zn, Pb, Ni..., zoritxarreko efektu ezagunak dituztenak. Itsasoko hegaztiak metalek eragindako kontaminazioaren bioadierazle bikainak direla baliatuz (Conti eta Iacobucci, 2008), bi espezieren, *Larus michaellis* (kaio hankahoria) eta *Phalacrocorax aristotelis* (ubarroi mota bat), txiten lumetako metalen mailen azterketa konparatiboa eginez, ezbeharraren aurretik eta ostean, kontaminazioaren iraute-denbora hiru urte inguruan estimatu ahal izan da (Moreno *et al.,* 2011).

Reish eta kideen (1999) lanean —«Itsas Organismoen gainean Kontaminazioak eragindako Ondorioak» delakoaren berrikuspena dena—, petrolioak eta beste kontaminatzaile batzuek eragindako kontaminazio kronikoak eta akzidentalak itsasoko organismoetan eragiten dituzten efektuen bilketa egiten da. Horren gainean sakonduz, *Water Environmental Research* aldizkarian urtero «Effects of Pollution on Marine Organisms» titulua duen berrikuspen exhaustiboa argitaratzen da, azken urteetan Dr. Alan J. Mears-ek zuzendua, NOAAko Office of Response and Restoration delakoan Senior Scientific dena.

Atal hau bukatzeko, badirudi ez direla kezkatzekoak petrolioaren efektu toxikoak gizakiaren gainean, zeren eta, edateko urarekin petrolioaren produktuen ahoratze zuzena ez da probablea, haien detekzio organoleptikoa erraza baita, eta hori kaltegarriak ez diren kontzentrazioetan ere. Bigarren ingestio-bide bat arrain edo itsaski kontaminatuak jatea izan daiteke, eta kontaminatzaileak, izan daitezke, bai osagai kartzinogenikoak, hala nola bentzenoa —horren kasuan probabilitatea baxua da, daukan lurrunkortasuna dela medio—, bai Hidrokarburo Aromatiko Polinuklearrak (HAP) —eta haien ahalmen toxikoa hurrengo atalean ikusiko da—.

## *11.8. PRODUKTU ORGANIKOAK*

Liburu honen kapitulu batzuk dedikatu dira substantzia organikoen ingurune-kimikaren azterketara. Horrela, 4. eta 6. kapituluak dedikatu dira troposferako erreakzioen mekanismoen azterketa egitera, eta erreakzio horien atal handi batean

molekula organikoek parte hartzen dute; 8. kapituluan, aztertu zen ozono-geruzaren gainean nolako eragina duen produktu organiko sintetikoen familia batek, hots, klorofluorokarbonoak; kapitulu honetan, 11.3. atalean, aztertu da sistema akuatikoen oxigeno-edukiaren gainean nolako eragina duen materia organikoak, orokorrean (biomateria, nagusiki), eta aurreko atalean ikusi da zein eratako efektu ekologiko dituen sistema akuatikoen gainean produktu organikoen nahaste konplexu batek, esaterako, petrolioak. Produktu organikoak omnipresente daude giza aktibitateetan, eta haien erabilera planetaren eskualde guztietara hedatzen da, zeren eta, aplikazio industrial konkretuez gain, aplikazio estentsiboak ere badituzte: oihanen eta urtegien fumigazioa, nekazaritza-lurrena eta lorategiena, eraikinena eta etxe-bizitzena. Gaur egun, 75.000 eta 80.000 artean kalkulatzen da jatorri sintetikoa duten eta ingurumenean presente dauden produktu sintetikoen kopurua, eta horietako asko uretan ezin ahal izan dira identifikatu, horietatik askok ingurumenaren gainean zer eratako eragina duten ematen duen informaziorik ere ez dago. Luzera mugatua duen atal batean, substantzia organikoen hain kopuru handiaren iturrien, mailen, prozesuen eta toxizitatearen azterketa sakona egin nahi izatea ezinezkoa da. Zailtasuna hasten da produktuak sailkatu nahi direnean: aplikazioen arabera?, funtzio kimikoen arabera?, toxizitatearen arabera?, ingurumenaren gaineko inpaktuaren arabera? Testu gehienek kapitulu zabalak dedikatzen dizkiete era masiboenean erabiliak diren substantzia organikoen mota baten, hau da plagiziden, nomenklatura kimikoari, aktuazio-mekanismoei, ingurumenarekin erlazionatutako propietatei, eta, aldiz, ez zaio dedikatzen horrelako arretarik beste substantzia-serie bati, esaterako, disolbatzaile organikoei, haiek ere masiboki erabiliak erauzketan, ehunen garbiketan, pinturen, bernizen eta laken garraiatzaile gisan, propultsore gisan, erreakzio-inguru gisan, eta abar. Lehenak, plagizidak, lurraren gainera aplikatzen dira zuzenean, eta, euri-uren bidez, sistema akuatikoetara iristen dira (batzuetan sistema akuatikoetan euretan aplikatzen dira, zuzenean). Bigarrenak, disolbatzaileak, oro har, sistema akuatikoetara iristen dira jalkitze atmosferikoz edo hondar-ur industrialen edo domestikoen bidez. Testuinguru horretan, adibidez, erregai fosilen errekuntzetako gasetatik datorren bentzenoa, sistema akuatikoen eta lehorren artean, 1 eta 100 erlazioan banatzen da. Sistema akuatikoen produktu kimiko organiko kontaminatzaile desberdinen azterketa sakon eta zehatza egiteko dagoen espazioaren muga gainditu nahi izan da era laburbildu batean. Horrela, EPA agentziak (*Environmental Protection Agency*, AEBko gobernuaren Ingurumenaren Babes Agentzia) edateko uren horniduraren sistema publikoetan onargarriak izateko kontzentrazio maximoak finkatzen ditu 70 kontaminatzaile primarioentzat eta 14 kontaminatzaile sekundarioentzat, eta haien atal nagusia sartzen da 11.12. taulan. Kontaminatzaile primarioak dira giza osasunaren gainean efektu kaltegarriak eragin ditzaketenak, eta sekundarioak, efektu kosmetikoak (azalaren edo hortzeriaren dekolorazioa) edo estetikoak (usaina, zaporea edo kolorea) eragin ditzaketenak, eta, horien kariaz, populazioaren atal nabari batek halakoak dituzten urak edateari muzin egiten dio.

**11.12. taula. EPAk erregulatutako produktu organikoetatik batzuk.**

| Izena | Klasea | Aplikazioak edo familia / **Kantzerigenoa** |
|---|---|---|
| Akrilamida | OezCl | IND; POL / **P*** |
| Alachlor | PLA | Cl / **P*** |
| Aldrin **a)** | PLA | Cl / |
| Atrazine | PLA | Cl / |
| Bentzeno | HA | SOL; IND / **P*** |
| Bentzopireno **a) e)** | HAP | SUB / **P*** |
| BPCak **a) d)** | OCl | IND; POL / **P*** |
| Bis(2-etil hexil)ftalato | OezCl | POL / **P*** |
| Karbofurano | PLA | CAR |
| Clordano **a)** | PLA | Cl / **P*** |
| Binil kloruro | OCl | POL / **P*** |
| DDT **a) b)** | PLA | Cl |
| 1,2-dibromo-3-kloropropano | PLA | Cl / **P*** |
| Etileno dibromuro | PLA | Cl / **P*** |
| 1,2-dikloroetano | DCl | IND; POL / **P*** |
| 1,1-dikloroetileno | DCl | IND / |
| 1,2-dikloroetileno | DCl | IND /POL |
| Diklorometano | DCl | IND / **P*** |
| Dieldrina **a)** | PLA | Cl |
| Dioxinak **c)** | OCl | POL / **P*** |
| Endrin | PLA | IND |
| Epiklorhidrina | OCl | Cl |
| Etil bentzeno | ARO | IND |
| Heptakloro **a)** | PLA | Cl / **P*** |
| Heptakloro epoxido | PLA | Cl / **P*** |
| Hexaklorobentzeno **a)** | PLA | SUB / **P*** |
| Lindano | PLA | Cl / |
| Metoxikloro | PLA | Cl |
| Parathion **a)** | PLA | P / **P*** |
| *p*-diklorobentzeno | PLA | Cl / |
| Pentaklorofenol | PLA | Cl |
| Tetrakloroetileno | DCl | IND / |
| Karbono tetrakloruro | DCl | / **P*** |
| 1,1,1-trikloroetano | DCl | |
| 1,1,2-trikloroetano | DCl | |
| Trikloroetileno | DCl | |
| Tolueno | ARO | IND |
| Toxafeno **f)** | PLA | Cl |
| Xileno | ARO | SOL; IND |

Taulan sartu diren kontaminatzaileak dira, hain zuzen, kantitateagatik edo toxizitateagatik ingurumenaren gainean inpaktu handiena eragin dezaketenak. Oro har, Konposatu Organiko Iraukorrak dira (KOI), uretan gutxi disolbagarriak, eta beraz, atmosferan eta partikuletan bana daitezke. Lehen kasuan, distantzia luzeko garraioa dakarte, planetaren eskualde hotzenetara iritsiz (ikus §5.8 eta §5.9). Partikulen gaineko adsortzioak haien bioirisgarritasuna zutabe akuatikoetan tenporalki murriztu dezake, haien ingurumen-garraioan eraginez eta ekologikoki sentikorrak diren hustubideetan jalkiz, hala nola estuarioetan (Zitko, 2000). Taularen lehen zutabean erabili den izena adierazten da, batzuetan, haren izen kimikoa da, beste batzuetan, haren izen arrunta edo komertziala. Taulan behatzen den moduan, izenaren ostean lehen zutabe bat ematen da, «klase» burua duena. Hori, klasifikatzeko modu bat da, haien aplikazio nagusiaren arabera edo funtzionalitate kimikoaren arabera. Ondoko klase hauetan banandu dira:

PLA = Plagizidak

DCl = Disolbatzaile kloratuak

DP = Desinfekzio-produktuak

HA = Hidrokarburo aromatikoak

OCl = Produktu organiko kloratuak, goiko klasetan sartzen ez direnak

OezCl = Produktu organiko ez-kloratuak, goiko klaseetan sartzen ez direnak

HAP = Hidrokarburo aromatiko polinuklearrak

Hurrengo zutabean adierazten da, goiko klaseetako banaketan inplizitu ez dagoen aplikazio nagusia, eta, aurretik adierazi baldin bada, plagiziden kasuan gertatzen den moduan, haien mota (edo familia) adierazten da: organokloratuak (Cl), organofosforatuak (P), karbamatoak (CAR). Aurreikusi diren aplikazioak hauek izan dira:

SOL = Disolbatzailea

IND = Oinarrizko produktua ekoizpen industrial batzuetan

POL = Nagusiki, plastikoen eta erretxinen industrietan erabilitako produktua

SUB = Subproduktu edo ezpurutasun gisan agertzen dira

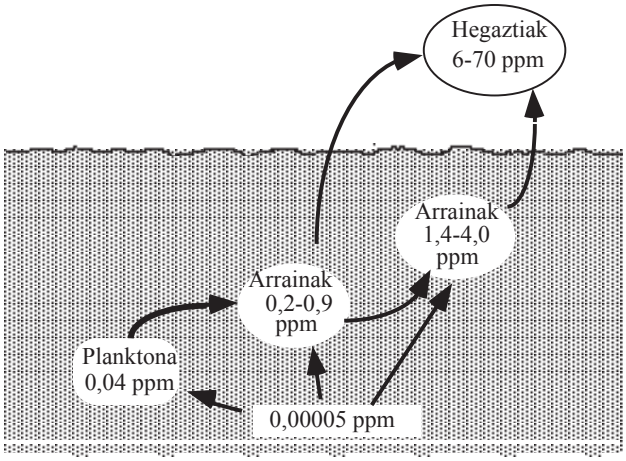
Zutabe berean sartzen da, halaber, konposatuaren izaera potentzialki kantzerigenoa, eta horretarako **P*** ikurra erabili da.

Taulan sartu da, gainera, kontaminatzaile-serie bat, beren garaian garrantzitsuak izan zirenak, baina orain urteak galarazita izanik, eta edateko uren sistema publikoetan agertzen badira, soilik hondar gisan agertzen dira, eta ez dira agertzen EPAren 1999ko Kontaminatzaile Organiko Primarioen zerrendan.

Taula autoazaltzen bada ere, ondoko ohar hauek aipatzen dira:

***a*)** EPAk haren ekoizpena edo usadio nagusia galarazi du.

***b*)** Era masiboan erabilitako lehen plagizida industrialak intsektizida kloratuak izan ziren, eta horien artean, DDTa (*p*-diklorodifeniltrikloroetano) aurrendaria izan zen. Horrek duen izaera hidrofobikoaren kausaz, intsektuen kanpo-geruza ezko-antzekoan sartzen da, eta, behin barneratua, haien zelula nerbiosoetara lotzen da, halako eran non, sodio ioien admisio-kanalak irekita uzten dituen, eta horrela intsektuaren bulkada nerbiosoak kontrol gabe desarratzen dira. Konposatu horien egonkortasun kimikoak iraunkor eta espezifizitate gutxiko egiten ditu, eta, luzarora, intsektu kaltegarriek erresistentzia garatzen dute; halaber, haien espezifizitate-faltak eta izaera hidrofobikoak zera eragiten dute, ehun koipetsuetan metatzen joatea, bai denboran zehar, bai kate trofikoan zehar, biometatze-prozesu batean. Zehazki, 11.13. irudian ematen da, sistema akuatiko baten faunan DDTak eragindako biometatzearen eskema tipikoa.




**11.13. irudia. DDTaren bioanplifikazio tipikoa kate trofiko batean.**

Desegokitasun horiek arintzeko, beste intsektizida ez-iraunkor batzuk garatu dira, eta horien artean nabarmentzen dira organofosforatuak eta karbamatoak. Horien bien fosforil edo karbamil taldeak kolinesterasa izeneko entzima blokeatzen dute, eta horrela eragozten da entzima horrek aztetilkolina izeneko neurotransmisorea hidrolizatzea (bitartekari kimiko bat, sinapsiaren mailan eginda, bulkada nerbiosoaren transmisioa egiten duena).

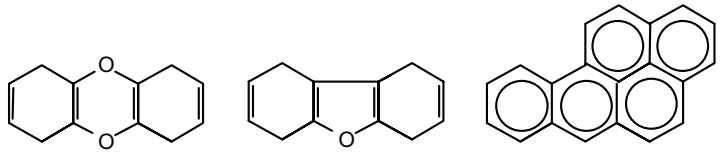
***c*)** 2,4-D (azido 2,4-diklorofenoxiazetiko) eta 2,4,5-T (azido 2,4,5-triklorofenoxiazetiko) izeneko konposatuak herbizida fenoxikloratuak dira eta herbizida komertzial eraginkorrak dira. Haien eraginkortasunaren adibide moduan, esango da ezen 2,4-D eta 2,4,5-T nahastea, 1:1 proportzioan, gas laranja

izenekoa dela, Vietman-eko gerlan defoliante gisan erabili izan zena. Hala ere, 2,4,5-T-aren manufaktura eta erabilera 80etan debekatu egin ziren AEBn, zeren eta, haren ekoizpenean, azpiprodukturu bat agertzen da: 2,3,7,8-tetraklorodibentzo-*p*-dioxina, arruntki *dioxina* izenez ezagutzen dena; nahiz eta, dioxinaren gainean hitz egiten denean, 75 konposatu dibentzo-*p*-dioxina kloratu desberdinen gainean hitz egiten den, eraztun bentzenikoetan dauden kloro atomoen kopuruan eta posizioan desberdintzen direnak. Dioxinak sortzen dira, halaber, kontserbatzaile batez (hala nola pentaklorofenol delakoa) tratatutako egurraren errekuntzan, eta, eskuarki, eraztun bentzenikoak dituzten produktu organikoak erretzen direnean produktu kloratuen presentzian, zaborren planta intzineratzaileen kasua izan daitekeena. Dioxinak, halaber, ezpurutasun gisan, fenol kloratuen produktu komertzialetan ager daitezke, eta dioxinak formatu egin daitezke, azpiprodukturu gisan, zuritzaile moduan produktu kloratuak erabiltzen dituzten paper- eta ore-industrietan. Nahiz eta dioxinen efektu toxikoa aldakorra izan, oro har, arras toxikoak dira. Ugaztunen sistema immunologikoaren gainean eragiten dute, teratogenoak dira (hots, malformazio kongenitoak sortzen dituzte), mutagenikoak eta kartzinogenoak. Pentsatzen da ezen 85 g 2,3,7,8-tetradiklorodibentzo-*p*-dioxina nahikoa direla New York-eko biztanle guztiak hiltzeko. Baieztapen harrigarri hori gorabehera, eta Seveso-ko isuri (gaseoso) akzidentalean eskualdeko fauna asko hil bazen ere, gizakietan ez ziren behatu efektu hautemangarriak. Testuinguru horretan, EPAk, 1995ean berretsi zuen ezen dioxinak, seguruenik, gizakian, kantzerraren intzidentzia handiago egiten duela.

***d*)** BPCak, bifenilo polikloratuak dira kontaminatzaile moduan kezka sortzen duten beste produktu batzuk. Bifenilotik abiatuta lortzen dira, hidrogenoak kloro atomoez ordezkatzen direnean. Erreakzioan 209 konposatu dituen nahaste bat sortzen da, kloro atomoen kopuruan eta kokapenean (isomeroak) desberdintzen direnak[17]. Kloro kopuruaren arabera, kloro gehiago edo gutxiago duten konposatuak lortuko dira. Produktu komertzialak kloro-eduki desberdinak dituzten konposatuen nahasteak dira, eskuarki % 21 eta % 68 arteko edukia dutenak. Likido inerteak dira, eta, intera batean, likido hoztaile gisan erabili ziren dispositibo elektrikoetan, eta, halaber, plastifikatzaile gisan. Daukaten egonkortasuna dela-eta, ingurumenean iraunkorrak dira, eta kate trofikoen maila desberdinetako ehun koipetsuetan biometatzen dira, eta horregatik 1977an debekatu egin zen haien ekoizpena AEBn. Espainian 2010ean erretiratuta egon beharko luke erabiltzen den instalazioetatik. Estimatzen da haren ekoizpen historikoa 1,3 milioi tona ingurukoa dela, proportzio handiena, % 70, bifenilo tri-, tetra- eta pentakloratuak izanik, eta ia soil-soilik Ipar hemisferioan

17. IUPACek BPCak bereizten ditu BPC letren odoren jarritaiko zenbaki batzuen bidez: 3 isomero monokloratuek 1-3 zenbakiak dituzte; 12 isomero bikloratuek 4-15 zenbakiak dituzte; 24 isomero trikloratek 16-39 zenbakiak dituzte; 42 isomero tetrakloratuek 40-81 zenbakiak dituzte; 46 isomero pentakloratuek 82-127 zenbakiak dituzte; 42 hexakloratuek 128-169 zenbakiak dituzte; 24 heptakloratuek 170-193 zenbakiak dituzte; 12 isomero oktakloratuek 194-205 zenbakiak dituzte; 3 nonakloratuek, 206-208 zenbakiak dituzte; eta konposatu dekakloratu bakarrak 209 zenbakia du.

erabili dira (% 97) (Breivik *et al.,* 2002). Estimantzen da, halaber, ingurumenean 400.000 t daudela oraindik, eta horietatik, nahiz eta uretan duten disolbagarritasuna baxua izan (ikus 5.4. irudia), atal handiena (% 60), ozeanoetan dago. BPCek duten beste kontaminazio-arazo bat zera da, haien erreketak dibentzofuranoa ekoitzi dezake, zehazki, dibentzofuranoaren deribatu polikloratuak, zeren BPCek dituzten kloro atomo gehienak dibentzofurano kloratuetan mantentzen baitira. Horiek duten egiturak dioxinen egiturak gogoratzen ditu, 11.14. irudian behatzen den moduan. Halaber, dioxinen kasuan gertatzen den moduan, dibentzofuranoak, ezpurutasun gisan, BPCekin batera doaz, eta zenbait prozesutan azpiproduktu moduan formatzen dira, hala nola: zaborren errauzketan eta paper-orearen zuriketan, eta ematen du haiek bezain pozoitsuak direla.



Dibentzo-*p*-dioxina Dibentzofurano Bentzo(a)pireno

**11.14. irudia. Testuan aipatzen diren konposatuen formula kimikoak.**

Kontuan izanik ezen ingurune akuatikoan dioxina batzuk aurki daitezkeela, eta, halaber, dibentzofuranoaren kide kloratu zenbait ere, horien guztien eragin toxikoa globala definitzeko, zera egin da, Toxizitatearen Faktore Baliokideen (TFB) eskala bat definitu da, eta eskala horren arabera, konposatu horietako edozeinen toxizitate erlatiboa konposatu toxikoenarekiko definitzen da, hots, 2,3,7,8-tetrakloro-*p*-dioxina delakoarekiko, azken hori unitatetzat hartuta. 11.13. taulan adierazten dira balio horiek.

**11.13. taula. Dibentzodioxinen eta dibentzofuranoen konposatu polikloratuen Toxizitate Baliokidearen Nazioarteko Faktoreak.**

| Kide-konposatuak | Dibentzodioxinak | Dibentzofuranoak |
|---|---|---|
| 2,3,7,8 | 1 (erreferentzia) | 0,1 |
| 1,2,3,7,8 | 0,5 | 0,05 |
| 2,3,4,7,8 | | 0,5 |
| 1,2,3,4,7,8 | 0,1* | 0,1** |
| 1,2,3,4,6,7,8 | 0,01 | 0,001*** |
| oktakloratua | 0,001 | 0,001 |

* Balio berbera ondoko kideentzat: 1,2,3,6,7,8 eta 1,2,3,7,8,9

** Balio berberak ondoko kideentzat: 1,2,3,6,7,8; 1,2,3,7,8,9 eta 2,3,4,6,7,8

*** Balio berberak ondoko kidearentzat: 1,2,3,4,7,8,9

Eskuarki, goiko konposatu horiek askoren nahaste moduan agertzen dira ingurugiroaren konpartimentuetan, eta TFB kontzeptuak ahalbidetzen du nahastearen toxizitate baliokidea (TB) ebaluatzea, suposatuz haien efektuak aditiboak direla:

$$TB = \sum_{i=1}^{i=N} m_i TFB_i \qquad (11.18)$$

non $m_i$, i konposatuaren masa baita, nahastearen masa-unitatean, eta haren Toxizitatearen Faktore Baliokidea, $TFB_i$ da, nahastean N konposatu daudenean. Zehatzago, animalien eta arrainen produktuetan TBan bifenilo polikloratuek (PCB: polychlorinated biphenyls) duten kontribuzioa handiagoa da dibentzodioxinen kontribuzioa baino, eta horrek suposatzen du gizakiaren TBan PCBek duten kontribuzioa, dietaren bidez datorrena, handiagoa dela (Akcock *et al.,* 1998). Aipatzekoa da, halaber, nahaste hauen Eguneko Ingestio Onargarria 10 pg TB/kg(masa korporal) eguneko.

***e*)** Azkeneko denboretan kezkagarriak dira zenbait eraztun bentzeniko dituzten hidrokarburoen ondorio kantzerigeno posibleak, hots, aromatiko poliaromatikoak, HAP, edonon aurki daitezkeen ingurugiroaren kontaminatzaileak direnak. Delistraty-ren lana (1997) berrikuspen bat da, non aztertzen baita Toxizitatearen Faktore Baliokidearen kontzeptua HAPei egindako aplikazioa, azken horiek kartzinogeno gisan duten potentzialean, erreferentzia moduan bentzo(a)pirenoa erabilita. HAPak errekuntza ez-ososko prozesuetan sortzen dira, eta horregatik agertzen dira errekuntza-gasetan: ibilgailu automobiletan, zigarretetan, egurretan, ikatzean, eta, orokorrean, edozein konposatu karbonodunaren errekuntza-gasetan, hala nola zaborren erreketan, eta HAP horiek, atmosferako partikuletan adsorbatuta geratu ondoren, sistema akuatikoetara sedimentazioz iristen dira. 11.14. irudian sartzen da, adibide moduan, bentzo(a)pirenoaren formula kimikoa.

***f*)** Produktu komertziala da, kloroaren eta kanfenoaren arteko erreakziotik sortzen diren 177 kide posibleen arteko batzuen nahastea; kanfenoa hidrokarburo natural bat da.

2001eko maiatzean, Stockholmen sinatu zen Nazioarteko Hitzarmen bat, 12 kontaminatzaile organiko iraunkorren (KOI) kontra. Bertan, nazioarteko funts fiduziario bat ezartzen da, garapen-bidean dauden herrialdeetan KOIen erauztea finantziatuko duena. Hitzarmena sinatu ondoren mailaka eliminatuko diren KOIak hauek dira: aldrin, klordano, DDT, dieldrin, endrin, heptakloro, hexaklorobentzeno, mirex, toxafeno, PCB desberdinak, dioxina desberdinak eta furano desberdinak. Hitzarmenak nazioarteko kontrol zorrotzak jartzen ditu KOI horien ekoizpena, inportazioa, esportazioa eta erabilerarako. DDTarekin salbuespen bat egin da osasun-arrazoiak direla eta (malaria) eta PCBekin ere (transformadore elektrikoetan erabiliak), gaur eguneko ekipoak 2025erarte mantenduz, isuriak eragotziz. Beste salbuespen partikular batzuk ere badaude, konposatu eta herrialde konkretu batzuentzat, iraupen mugatuarekin.

Gaur egun, murriztu eta eliminatu egin behar diren KOIen kopurua 22 da, bada goian aipatutako 12ei, Stockholmeko 2009ko eta 2011ko Konbentzioetan beste hauek gehitu zitzaien: klordekone, hexabromobifenilo, hexa- eta hepta-bromobifenil eterrak, α-hexaklorociklohexano, β-klorociklohexano, lindano, pentaklorobentzeno, azido perfluorooktano sulfonikoa —haren gatzak—, eta perfluorooktano sulfonilo, tetra- eta penta-bromodifenil eterrak eta endosulfan.

### *11.9. PRODUKTU EZ-ORGANIKOAK*

Aurreko kapituluetan zehar erakutsi da nola substantzia ez-organikoek determinatzen dituzten sistema akuatikoen propietateak, bai propietate fisiko-kimikoak —azidita-tea, salinitatea—, eta bai bizi-inguru moduan bakarrak izatea eragiten dituzten propietateak —oxigenoaren, anhidrido karbonikoaren eta nutrienteen presentzia—. Osagai ez-organiko naturalen soberakin batek edo/eta ohikoak ez diren konposatuen presentziak, kasurik gehienetan aktibitate antropogenikoek sortuak, sistema akuatikoen orekaren batez besteko propietateak asaldatu egiten ditu. Horrela, euri azidoek erakarritako jatorri antropogenikoa duten espezie ez-organikoek eragiten dute bai propietate fisiko-kimikoetan bai sistema akuatikoetako bizi-propietateetan (6.12 atala). $Ca^{2+}$ eta $Mg^{2+}$ ioien soberakinak uren gogortasuna eragiten zuen (10.4 atala). Fosfato-soberakinak eutrofizazioren fenomenoa eragiten zuen (11.2 atala) eta toxikoak izaten ziren metalen soberakinak eta haien espezieak disoluzioan. Oraindik beste produktu ez-organiko batzuk geratzen dira, anioiak nagusiki, propietate toxikoak dituztenak edo/eta ur gezatako sistemen salinitatearen gainean eragin dezaketenak. Anioien artean, ondoko hauek geratzen dira, besteak beste.

– Zianuroa. Metalen garbiketan, elektrodeposizioan eta urrearen erauzketan era zabalean erabiltzen da, eta koke- eta gas-fabriketan azpiproduktu bat da. Biomasaren erreketa da, agian, HCN-aren iturri atmosferiko handiena, zeren eta etekin handiarekin formatzen baita aminoazidoen, N-a duten heterozikloen eta azido dikarboxilikoen pirolisian. Halaber, zianuro espezieak askatu egin daitezke glukosido zianuratuak erretzerakoan, haiek kantitate hautemangarrietan baitaude landare batzuetan. Zianuroa duten gasen eta errautsen emisioak sistema akuatikoetara irits daitezke difusioz, jalkitze hezearen edo sikuaren bidez eta distantzia luzeko garraioaren bidez; baso baten erreketaren ondoren, zianuroaren kontzentrazioak magnitude-ordena batean goratu egin daitezke inguruko sistema akuatikoetan (Barber *et al.,* 2002), eta gainditu, esaterako, amuarrain ostadarraren kontzentrazio letala (arrain hori oso sentibera da zianuroarekiko), $DL_{50} = 45\ \mu g\ L^{-1}$. Uretan, zianuroak hidrolisia pairatzen du, HCN delako azido ahula sortuz ($K_a = 6 \times 10^{-10}$), eta lurrunkorra dena:

$$CN^- + H_2O \underset{\longleftarrow}{\overset{K}{\longrightarrow}} HCN(g) + OH^-$$

eta konstantearen balioa:

$$K = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6 \times 10^{-10}} = 1{,}7 \times 10^{-5}$$

nahiz eta, HCN-aren lurrunkortasunagatik, oreka eskuinera desplazatzen den. Espezie bitzuak, $CN^-$ eta HCN, oso oso toxikoak dira. Pozoi honek eragin bizkorra du, eta gas hiltzaile moduan erabiltzen zen AEBn, exekuzio-ganberetan. Toxizitatearen jatorria zera da, ferrizitokromo oxidasa izeneko entzimarekin lotzen dela, fosforilazio oxidatiboaren prozesua katalizatzen duena, eta ondorioz, zeluletarako $O_2$-aren hornikuntza eragozten da, eta prozesu metabolikoak gelditu egiten dira.

– Fluoruroak. Gauza jakina da fluoruroaren eragin onuragarria hortzeriaren gainean: kontzentrazioak 1 mg · $L^{-1}$ denean, hortzen erorketa prebenitzen du, eta haginetako krema batzuen propaganda-lelo bilakatu da «fluoro-edukia». Testuinguru horretan, oso eztabaidatua izan da fluoruroaren adizioa edateko uretan, kontuan izanik ezen, aipatutako kontzentraziotik gora, toxikoa dela, fluorosia sortuz, gaixotasun kronikoa dena, hezurretako eta hortz-haginetako anormalitateak sortzen dituena. Fluoruroak sistema akuatikoetara iristen dira, aipatu den edateko uren hornikuntza-sistemetan eginiko adizioaz gain, deposito mineralen erosiotik eta ongarri-fabriketako eta aluminio-lantegietako deskargetatik. Eskualde puntualetan, zeramikaren industriak kokatzen diren industriaguneetan, kontzentrazio atmosferiko altuetatik jalkitze-prozesuak agertzen dira, hala nola Bailen-en (Espainian) (Galan *et al.,* 2002). Kontaminatu gabeko sistema akuatikoetan, kontzentrazioak, ur gezatan, 0,01 eta 0,3 mg $F^- \cdot L^{-1}$ artekoak dira, eta itsas sistemetan, 1,2 eta 1,5 mg $F^- \cdot L^{-1}$ artekoak, baina maila horiek 10 edo 100 aldiz handiagoak izan daitezke goian aipatutako aktibitate antropogenikoen kausaz. Fluoruroa toxikoa da algentzat, uretako landareentzat eta ur gezatako eta itsasoko sistemetako ornogabeentzat eta arrainentzat. Ur bigunetan bizi diren organismoen gainean eragin negatiboa bortitzagoa da ur gogorretan bizi direnen gainekoa baino, zeren eta fluoruro ioien bioeskuragarritasuna gutxituz doa uren gogortasunarekin. Fluoruroak algen hazkundea inhibitu zein handiagotu egin dezake, kontzentrazioaren eta esposizio-denboraren arabera. Uretako animalietan, ornogabeen exoeskeletoan metatzeko joera du, eta arrainen kasuan, ehun oseoan; fluoruroak pozoi entzimatiko moduan jokatzen du, prozesu metabolikoak (hala nola glikolisia eta proteinen sintesia) etenez. Camargo-ren lana (2003) fluoruroak uretako organismoen gainean duen toxizitatearen berrikuspen bat da, eta ur gezen sistementzat, 0,5 mg $F^- \cdot L^{-1}$-eko atalase-kontzentarzioa gomendatzen du animalia-biota zaintzeko.

– Nitratoa eta nitritoa. Nitratoen presentzia edateko uren sistemetan arazo kezkagarri bilakatu da, batez ere lurrazpiko uretatik hornitzen diren sistemetan, hein handi batean plubiositate gutxiko eskualdeetan kokatuta daudenak. Arazoak hasten dira lursailei materia nitrogenatua gehitzen zaielako, nekazaritza intentsiboak behar duen ongarri ugarietatik datorrena, edo/eta aziendaren iraizkinetatik datorrena,

gernu- zein gorotz-iraizkinak. Material horiek, geroago, hidrolisia eta oxidazioa eragiten dituzten mikroorganismoek katalizatuta, nitrato bilakatzen dira:

$$RNH_2 + H_2O \rightarrow ROH + NH_3$$

$$NH_3 + O_2 \rightarrow NO_3^- + H^+ + H_2O$$

Euri-urek lurreko nitratoak disolbatu egiten dituzte, gainazaleko ur gezatako sistemetaraino zein lurrazpiko sistemetaraino iritsiz. Nitrato ioien soberakinak edateko uretan metahemoglobunemia izeneko gaixotasuna sortzen du, soilik 6 hilabeterainoko haurretan ematen dena, eta globulu gorrien oxigenoa garraiatzeko ahalmena gutxitzen duena. Ahalmen-ez horren jatorria zera da, nitratoen parte bat, sistema digestiboko bakterio anaerobioen eraginez —*E. coli*, esaterako—, nitritora erreduzitzen dira, eta horiek hemoglobinaren Fe(+2)-a oxidatu egiten dute Fe(+3)-raino, horrela hark oxigenoarekin sortzen duen lotura itzulgarria eragotziz, eta, ondorioz, oxigenoaren garraioa galaraziz. Haur jaioberriei eragiteko zergatikoa hau da, jaioberrien hemoglobinaren egitura (hemoglobina fetala) arinki desberdina dela helduen hemoglobinaren aldean, eta oxidaziorako sentiberagoa, hau da, metahemoglobunemiarekiko sentiberagoa. Nitratoen soberakin batekin erlazionatutako beste ondorio toxiko bat zera da (nahiz eta, aurreko kasuan bezala, eragileak nitritoak izan), urdailean sortutako nitrikoak elikagaien aminekin erreakzionatu izatearen posibilitatea, nitrosaminak sortuz, $R_2NNO$, eta horiek izaera kantzerigenoa dutela frogatu da animalietan.

8 urteko haurrekin oraintsu egindako ikerketa batean, ondoko hauen arteko korrelazio posiblea aztertu zen: edateko uraren nitratoaren kontzentrazioa, metahemoglobinemia-maila (MeHG), zitokromo-b5-erreduktasaren aktibitatea eta arnas traktuaren infekzio akutu errekurrentea (ARTI, Acute Respiratory-Tract Infection). Ikusi zen korrelazio altua dagoela MeHG eta ARTI direlakoen artean. Nitratoaren metabolismoan sortzen diren oxigenoaren eta oxido nitrikoaren erradikal askeek eta MeHGaren formazioaren gehikuntzak albeoloetan kalteak eragiten dituzte eta disfuntzioak arnasketan, eta horiek izan daitezke ARTIk eragiten duen haurren arteko hilkortasun-tasa altuaren arrazoia (Gupta *et al.,* 2000).

Bai EPAk, bai Europar Batasunaren Giza Kontsumorako Uraren Kalitatearen gaineko Arauek erregulatzen dute aipatu diren hiru anioi toxiko horiek edateko uretan eduki dezaketen eduki maximoa; EPAk, $CN^-$-, $F^-$- eta $NO_3^-$-arentzat, edukien mugak honela finkatu ditu: 0,2; 4 eta 10 mg $\cdot L^{-1}$, hurrenez hurren; EBk, 0,05; 1,5 eta 50 mg $\cdot L^{-1}$; eta OMEak, 0,07; 1,5 eta 50 mg $L^{-1}$ (nitrogeno totala).

Ur gezatako sistemen salinitatea ondoko hauek handiagotu dezakete:

a) Hainbat industriaren efluenteak, eta horien artean nabarmendu behar dira azido-base neutralizazio-prozesuak erabiltzen dituztenak: metalurgia, industria kimikoa...

b) Ureztatzeak. Ureztapen-urak mineral kopuru handia disolbatzen du lurrean zehar iragazten den artean, eta gainazaleko ur gezen sistemetaraino edo lurrazpiko sistema sakonetaraino garraiatuz.

c) Meatzetako efluenteak, bai iragazte naturalaren kausaz, bai mineralen garbiketaren eta tratamenduaren kausaz.

d) Hirietako aktibitateak. Elurteen ondoko gatz arrunta bide publikoetara botatzea, eta ur gogorren tratamendu-sistemak berriz kargatzea, hori ere gatzarekin egiten dena.

e) Intrusio marinoa lurreko akuiferoetan.

Disolbatutako substantzia ez-organikoen soberakinak bizitza akuatikoaren gainean hainbat eragin kaltegarri sortzen ditu, prozesu osmotikoekin erlazionatutakoak. Organismo akuatikoak, haien habitatean ohikoak direnak baino kontzentrazio ioniko handiagoak dituzten urekin kontaktuan paratzen direnean, zelulen barnealdetik kanpoalderako ur-garraio bat gertatzen da, zelulen barrualdean indar ionikoa handiagotuz eta haien heriotza eraginarazteraino irits daitekeelarik. Ur gazietan ez dute bizirauten ur gezen sistemetako espezie askok. Uren salinitatearen gehikuntzaren ondorio larrienetariko bat sistema akuatiko baten luze-zabaleran kokatutako ureztapenak dira. Lursail batera iristen den urak disoluzioan beti gatz batzuk daramatza. Landareek ura xurgatzen dute, baina ez disolbatutako substantzien parterik handienak. Horrek, baporazioz gertatutako uraren gutxipenarekin batera, zera eragiten du: ureztapenaren ur-soberakinak, jario akuatikoetara itzultzen direnean, mineraletan kontzentratuago daudela uretan gora hartu zirenean baino. Ureztapenak ez ditu gatzak sortu, soilik kontzentratuago itzuli ditu ur beheretara. Adibide erraz batek balio du arazo horren larritasuna argitzeko. Demagun ibai baten emariaren % 20 ateratzen dela ureztapenak egiteko, gero itzuli egiten dela ur hori, eta prozesua errepikatu egiten dela ur-behera hiru ureztatze-sistemetan. Ibaian disolbatuta zeuden gatzen kontzentrazioak hazi egingo dira, erabilera bakoitzaren ondoren, ondoko proportzioetan: 1,25; 1,67; 2,5 eta 5, hasierako balioa unitatea izanik. Gazitutako urak dituzten uzten etekinak nabari murriztuta ikus daitezke, solido ez-organikoen kontzentrazioak 1 $g \cdot L^{-1}$-en ordenakoak direnean. Are gehiago, ureztatutako lurretako sakonuneetan, non ura istildu egiten baita, udan urak baporatzen direnean, gatz-kantitate handiak geratzen dira, lursail mortuak, denborarekin areagotu egiten direnak.

11.1. taulan, kontaminatzaile akuatikoak sailkatu zirenean, azken kategorian sartzen ziren koloreagatik, usainagatik, zaporeagatik uraren kalitatearen gainean eragiten zutenak. Gatzen soberakinak, laborantzaren etekinen gainean eragiten dituen ondorioez gain, uren kalitatearen gainean ere eragiten du, zeren ur gazia ez da egokia edateko; eta kategoria horretan ere sar daitezke ondoan adierazten diren beste konposatu ez-organiko hauek:

– Hidrogeno sulfuroa. Gas kolorge bat da, arrautza ustelduen usain desatsegina duena, eta oso toxikoa, organismo akuatiko gehienentzat letala dena (§10.11). Gas hau, bortizki anoxikoak diren sistemetan sortzen da, $SO_4^{2-}$ ioiaren erredukzioz (§10.11).

– Amoniakoa. Hau ere baldintza anoxikoetan sortutako gasa da, usain propioa karakteristikoa du, nahiz eta disoluzioan $NH_4^+$ ioiaren formaren pean dagoen.

## *11.10. KONTAMINAZIO TERMIKOA*

Nahiz eta egile batzuek ez kontsideratu kontaminazio sistema akuatikoei egiten zaien beroaren adizio artifiziala, zeren eta sistemara ez baita substantzia korrosiborik sartzen, adizio horrek sistemaren propietate fisiko-kimikoen gainean eragiten duenez, hemen bai kontsideratuko dela kontaminazio mota baten gisan. Kontaminazio termikoaren jatorria, industria askok eta zentral termikoek isurtzen duten ur epela da, ur hori hozgarri moduan erabili eta gero. Sistema akuatikoen bero-hornitzaile gisan toki nabaria dute zentral elektrikoek, termoelektrikoak zein nuklearrak. Zentralek isurikako urak, atera zireneko sistema akuatikoen inguruko tenperaturan baino eskuarki, 10 °C eta 15 °C artean gorago daude, eta itzelak dira parte hartzen duten efluenteen bolumenak.

Zehazki, sistema akuatikora itzultzen den uraren tenperaturaren gehikuntza 10 °C-koa soilik izan dadin, zentral batek behar duen ur freskoaren fluxua 4.000 $m^3/d$ da, instalatutako potentziaren MW bakoitzeko, eta horrek suposatzen du 5.000 MW inguruko zentral batek egunean $2 \times 10^7$ $m^3$ ur behar dituela, eta hau da, gutxi gorabehera, Ebro ibaiaren emariaren herena, emari handiena duen partean, hain zuzen bokalean. Dagokion tenperaturaren gehikuntzak sistema akuatikoaren ondoko magnitude fisiko-kimikoen gainean eragiten du:

1.- $O_2$-aren disolbagarritasuna. Bere garaian aipatu zenez —9.7. atala—, gasen disolbagarritasuna uretan gutxitu egiten da tenperatura altuagoa egiten denean. $O_2$-aren kasuan, 9.5. iruditik ondorioztatzen den moduan, uraren tenperaturaren 10 °C-ko gehikuntzak, $O_2$-aren saturazio-kontzentrazioa % 20-% 30 gutxitzen du.

2.- Erreakzio kimikoen abiadura. Komeni da gogoratzea arau hurbildu hura, zera esaten duena, 10 °C-ko handiagotzeak erreakzio baten abiadura bikoiztu egiten duena.

3.- Zutabe akuatiko baten inbertsioak. Baldin ur epela epilimnion-ean isurtzen bada, orduan udagoieneko inbertsioa galarazi egiten da (ikus 9.6. atala), eta horrekin batera datozen nutrienteen berriztapenaren eta oxigenazioaren arazoak.

Prozesu metabolikoen abiadurek (katalisi entzimatikoen prozesu guztietan bezala) pH-arekiko zein beste edozein inguruaren aldagaiarekiko kanpai-forma duten bariazioak segitzen dituzte, haien menpekoak badira. Aldagaiaren balio bat dago non

abiadura maximoa (optimoa) baita, eta kanpaiaren zabalera bat, zeinak definitzen baitu prozesua bideragarri den ala ez. Kanpaitik kanpo (hau da, aldagaiaren tarte horretatik gorako edo beherako balioak) prozesu metabolikoak gertatzeari utzi egiten zaio (abiadura zero), eta ondorioa nabaria da, organismoak ez dira bideragarriak. Espezie akuatiko gehienentzat, kanpaiaren goi-tenperaturaren muga 25 °C eta 35 °C artean dago, eta horregatik ez dira ohikoak efluenteek eragindako arrainen hilketa masiboak, ez baldin bada udan eta klima beroetan. Are gehiago, arrainek udan ekidin egingo dituzte ur beroaren deskargak, hondoan babestuz, freskoagoa baita, edo/eta, neguan deskargak bilatu egingo dituzte. Hala ere, hori ez da kasua sakonera gutxiko sistemen bentosetan, non arrainek, ihes egin ezinik, pairatu egingo baitute efluentearen kausaz gertatutako tenperaturaren igoera.

Beste efektu zuzen batzuk argitaratu dira, ondorio letalak izan dituztenak: esaterako, neguan, efluentearen isurketa eteterakoan, ur epeletako espezie kolonizatzaileek pairatutako hipotermia; eta enboliak eragindako heriotzak, efluentean gas atmosferikoen gainsaturazioak eragindakoak. Gorago aipatu denez, soilik kontaminazio termikoak eragindako arrainen hilketa masiboen episodioak ez dira ohikoak, baina sarri badira ondorio finagoak, kontaminazio termikoari nekez egotz dakizkionak, eta, batzuetan, soilik epe luzera agertzen direnak. Esaterako, arnasketaren abiadura —prozesu fisiologikoa dena— handiago bilakatzen da tenperaturak igotzen duenean: arnasketa-abiadura handiagoak zera inplikatzen du, brankiek eragindako uraren ponpatze-prozesuaren abiadura handiagotu egiten dela, eta, horrek, bere aldetik, inplikatzen du oxigenoaren eskuragarritasun handiagoa, hain zuzen, haren tenperaturarekiko disolbagarritasunaren kontrara. Ondorioa asfixia da. Halaber, brankiek eragindako ur-ponpatzearen tasaren handiagotzeak, areagotu egiten du organismoaren esposizioa disolbatuta dagoen edozein substantzia toxikoarekiko, horrela haren bizitza-denbora gutxituz; horrela, izokin arrosaren batez besteko biziraupen-denbora, kloro askea, 0,1 ppm-ko kontzentrazioan, duen uretan, 73ko faktore batez gutxitzen da, uraren tenperatura 11 °C-tik 22 °C-ra igotzen denean. Faktore hori beste espezie batzuen kasuan are handiagoa izan daiteke antzeko tenperatura-handipenetarako, eta beste kontaminatzaile batzuen presentzian, kopuru ez-letaletan. Testuinguru horretan ere adierazi behar da ezen organismo patogenoak are bizkorrago ugaltzen direla tenperatura igotzean, sistemaren organismoak haiekiko esposizioa handiagotuz (eta, beraz, infekzioaren probabilitatea ere), eta horrek, berriro, organismoaren batez besteko bizitza-denboraren murrizpenean eragiten du.

Gorago adierazi denez, ondorioak epe luzerakoak izan daitezke. Ur gezatan, «algen loratzea» gertatzen deneko tenperatura-tartea (ikus 10.10. atala), diatomeoentzat, 18 °C eta 20 °C artekoa da; alga berdeentzat, 30 °C eta 35 °C artekoa; eta berde-urdinentzat, 35 °C eta 40 °C artekoa. Kontaminazio termikoak alga berde-urdinen hazkundea faboratzen du, alga berdeen edo diatomeoen kaltean, azken horiek organismo autoktonoen elikagai izanik. Horiek, luzera, inguru akuatikoan estingitu egingo dira, eta, oro har, inguru akuatiko hori alga berde-urdinetan hasten den kate trofikoetako espezieek kolonizatuko dute. Sistemako espezie batzuen

prozesu ugaltzaileak andeatu egiten direnean tenperaturaren handitzeagatik, lortzen den emaitza antzekoa da elikagaien aldakuntzan, kalitatean edo kantitatean, adierazitakoa.

Efluente beroak, beste usadio batzuen artean, baliatzen dira nekazaritzan, akuikulturan eta etxebizitzen beroketa-sistema publikoetan. Lehen kasuan, lur zabaleko aplikazioetan, ur beroa erabiltzen da landareak udagoieneko eta udaberriko sasoiz kanpoko izotzaldietatik babesteko. Berotegietan, efluente termikoen erabilerak sistemaren tenperatura eta hezetasun-gradua kontrolatzea ahalbidetzen du. Akuikulturan, efluente termikoak erabiltzen dira, halaber, hazten ari den organismoaren tenperatura egokiena mantentzeko, horrela, organismo horien hazkunde jarraitua eta optimoa urteko hil guztietara zabaltzen da, eta, horren ondorioz, murriztu egiten da nahi den tamaina komertzialeko organismoa produzitzeko behar den denbora, eta elkarren hurrengo belaunaldien arteko denbora; adibidez, arrankarien arrautzek eklosionatzen dute 165 egunen ondoren, 3 °C-an inkubatzen direnean, baina soilik 32 egun behar dituzte baldin inkubazioa 12 °C-an egiten bada. Zentralen efluenteen erabileraren gainean, bai erabilera domestikorako, bai etxebizitzen ur beroaren hornikuntzako sistema publikoetan, 11.14. taulan sartzen dira 1977ko datuak, eta datuok erakusten dute nazio batzuetako ur beroaren hornikuntzaren sistema publikoetara konektatutako etxebizitzen ehunekobesteak. Azken aplikazio honek, eraginkorra izateko, eskatzen du efluentearen tenperatura 100 °C-tik ahalik eta hurbilen egotea, eta hori lortzeko, zentralaren bapore-kondentsadorearen ihes-presioa atmosfera batera doitzen da.

**11.14. taula. Ur beroaren hornikuntzarako sistema publikoetara konektatutako etxebizitzen ehunekobestea**

| Nazioa | Etxebizitzen %-a |
|---|---|
| Danimarka | 32 |
| Suedia | 20-25 |
| Finlandia | 14 |
| Alemaniako Errep. Fed. | 3 |
| Sobiet Batasuna | 54 |

## *11.11. MATERIAL ERRADIOAKTIBOAK*

Milenioaren bukaerako gizarteak izandako erradioaktibitatearen beldurrak, agian ez ongi dokumentatua baina bai hedabide gehienen bidez mantendua —jatorrian, hain letalak izan ziren episodioak ditu: Hiroshimako eta Nagasakiko bonba atomikoak, eta halaber elikatu dute episodio akzidentalek, hala nola Chernobyleko zentralekoak—, zera sortu du, kontaminatzaile erradiaktiboen eraginen gainean egin diren azterketen esfortzu handienak zentratu egin direla erradioaktibitateak gizakiaren gainean (globalki kontsideratuta) dituen efektuetan. Horri gehitzen badiogu erradioaktibitatea omnipresentea dela eta gizakiaren habitat naturala ez

direla ekosistema akuatikoak, orduan ondorioztatuko dugu zergatik den hain urria informazio zehatza erradioaktibitateak sistema akuatikoen gainean duen eraginaz.

Jakina denez, isotopoak elementu kimiko beraren espezie desberdinak dira (azaleko elektroi kopurua, nukleoaren protoi-kopuruaren berdina = zenbaki atomiko berdina), eta nukleoaren neutroi kopuruan desberdintzen dira (masa atomiko desberdina). Isotopo horietako batzuk ezegonkorrak dira (erradioisotopoak) eta deskonposatu egiten dira (desintegratzen dira) prozesu espontaneo batean zehar, eta prozesu horretan partikula atomiko edo subatomikoak edo uhin elektromagnetikoak (erradiazioa) egozten dira, egoera elektroniko eszitatuen desaktibazioetako fluoreszentzia- eta fosforeszentzia-prozesuetan gertatzen den antzera. Erradioisotopoen efektu kaltegarriak haiek emititzen dituzten erradiazioaren kausaz gertatzen dira. Emisioa, daukan tamaina txikiaren (edo nuluaren) kausaz, materian zehar pasa daiteke, haren atomoekin eta molekulekin interakzionatuz, loturak apurtuz, eta espezie ezegonkorrak sortuz, bortizki erreaktiboak direnak, hala nola ioi-pareak edo erradikal askeak. Organismo bizien konposizioaren atal handi bat ura da, eta horregatik erradiazioak organismo biziekin dituen interakzioen parte handi batean urak parte hartzen du, espezie oso erreaktiboak formatuz, hala nola hidroxilo eta hidrogeno erradikalak, eta espezie ionikoak, hala nola $H_2O^{-}$-a. Kontaminazio atmosferikoaren kapituluetan egiaztatu zenez, hidroxilo erradikala oso erreaktiboa da, biomateriaren material organikoak oxidatu ahal duelarik (entzimak, azido nukleikoak...), eta horrek funtzio metabolikoen funtzionamendu okerra dakar, edo/eta zelulen suntsipena.

Materiaren gainean erradiazioak eragiten dituen efektuak erradiazioak, materian zehar pasatzean, formatzen dituen erradikalen kopuruak eta ioi-pareen kopuruak baldintzatuko dituzte, eta kopuru horiek ondoko hauen menpean egongo dira:

*i*) absorbatutako erradiazio kantitatea

*ii*) erradiazioak materian zehar egindako ibilbidea

*iii*) erradiazioaren energia

Lehen faktorea erradiazioarekiko estrintsekoa da, eta hurrengo biak intrintsekoak. Analisia azken bi horiekin hasita, hiru dira erradioisotopoen desintegrazio-prozesuetan egotzitako erradiazio mota nagusiak:

*i*) Alfa partikulak (helio nukleoak), zenbaki atomikoa 83 baino altuagoa duten erradioisotopoen desintegrazio-prozesuetan ohikoak direnak:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\mathrm{Th} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}$$

*ii*) Beta partikulak, positiboak (positroiak) edo negatiboak (elektroiak):

$$^{12}_{7}\mathrm{N} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + \beta^{+} \quad ; \quad {}^{38}_{17}\mathrm{Cl} \rightarrow {}^{38}_{18}\mathrm{Ar} + \beta^{-}$$

*iii*) $\gamma$ izpiak (erradiazio elektromagnetikoa, X izpiak baino energetikoagoa). Goiko desintegrazio-prozesuetan sortzen dira:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\mathrm{Th} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + \gamma$$

$\alpha$ partikulak dira masiboenak eta materian ez dira oso sakon sartzen, baina haien tamaina handiaren kausaz, efektu ionizatzailea intentsua izango da haien ibilbide motzean. $\beta$ partikulak, $\alpha$ partikulak baino 7.200 aldiz arinagoak dira gutxi gorabehera, eta horregatik haien barneratzea handiagoa izango da; hala ere, interakzioaren intentsitatea ibilbideen zehar ahulagoa da $\alpha$ partikulen kasuarekin alderatuta. $\gamma$ izpiek ez dute kargarik, eta horregatik materia oso erraz zeharka dezakete, eta, batzuetan, organismo batean zehar pasa daitezke inolako katerik egin gabe. Materiarekin eragiten duten interakzioaren ondorioz, ioi-bikoteak eta erradikalak sortzeko gai dira, $\alpha$ eta $\beta$ partikulek egiten duten moduan, nahiz eta interakzioaren intentsitatea, daukaten ibilbide luzean zehar, txikiagoa izango den $\alpha$ eta $\beta$ partikulek dutenarekin alderatuta. Oro har, xehetasun bat egitea behar da: zehazki, $\alpha$, $\beta$ eta $\gamma$ erradiazioen energiak, jatorrizko erradioisotopo motaren menpean daude. Testuinguru horretan, eta gamma erradiazioaren energia sarri nukleo egozlearekin asoziaturiko propietate bat denez, azken hori erabil daiteke erradioisotopoen analisi kuali- edo kuantitatiboan. Horrela, material jakin baten gainean iturri desberdinetatik datorren erradiazioaren efektuak erkatzeko edo kuantifikatzeko unean, garrantzitsuena da material horrek absorbaturiko erradiazioaren kantitatea. Horretarako, magnitude bat definitzen da, gray-a, (Gy), eta SIn (Nazioarteko Unitate Sistema) honela definitzen da: absorbaturiko 1 joule energia, materialaren 1 kg-eko: $|\mathrm{Gy}| = \mathrm{J\ kg^{-1}}$. Erabilera hedatukoa rad izeneko unitatea da: 1 rad = 0,01 Gy, eta, halaber, erradiazio baten efektu biologikoa ebaluatzeko, Rem izeneko unitatea erabiltzen da, honela definitzen dena, 1 Rem, erradiazio-dosi hura da, zeinak gizakiarengan 250 keV-eko energia duten 1 rad X izpik eragiten dituen efektu biologiko berdinak eragiten baitu. Aurrerago adierazi den moduan, partikula guztiek ez dute intentsitate bereko kalte biologikoa eragiten, eta, horregatik, absorbaturiko energia berdina denean ere, kalte biologiko probablea kuantifikatu behar denean, kontuan hartu beharko da erradiazio desberdinek eragiten duten kalte-intentsitatearen diferentzia. Horretarako, Q faktorea sartzen da, zeinaren bidez biderkatzen baita absorbatutako erradiazioa, graytan adierazita, eta horrela «dosi baliokide» izenekoa lortzen da, sievertetan adierazita; erradiazio mota desberdinentzat onartzen diren Q-ren balioak 11.15. taulan ematen dira.

**11.15. taula. Q-ren balioak erradiazio mota desberdinentzat.**

| Erradiazio mota | Q |
|---|---|
| X eta $\gamma$ izpiak, $\beta^-$ partikulak | 1 |
| Energia altuko protoiak eta neutroiak | 10 |
| $\alpha$ partikulak, karga multipledun partikulak, fisio-partikulak, eta karga ezezaguneko partikula astunak | 20 |

Absorbaturiko erradiazioaren intentsitatea, jatorriko erradioisotopoaren aktibitatearen menpe dago, hau da, erradioisotopoek pairatzen duten denbora-untitateko desintegrazio kopuruaren menpe, eta hori, haietako bakoitzaren propietate intrintsekoa da, zeren desintegrazio-prozesu unimolekularraren abiadura-konstantearen menpean baitago. Lagin baten erradioaktibitatearen intentsitatearen (desintegrazioaren) unitate gisan, kurioa (Ci) erabiltzen da; kurio batek $3{,}7 \times 10^7$ desintegrazio $\cdot$ $s^{-1}$ balio du. Prozesu unimolekular batean, lehen ordenako abiadura-ekuazioaren integrazioak zera ematen du:

$$N = N_0 \, e^{-\lambda t}$$

eta ekuazio horrek *t* denboran presente dagoen erradioisotopoen kopurua, N, kalkulatzea ahalbidetzen du, hasierako kopurua $N_0$ zenean, eta $\lambda$, erradioisotopo bakoitzaren desintegrazio-konstante propioa da. Praktikan, magnitude erlatibo bat erabiltzen da, aktibitatea, A, desintegrazio-tasa absolutuarekiko proportzionala dena, eta goiko ekuazioaren antzekoa den beste ekuazio batek adieraziko duena:

$$A = A_0 \, e^{-\lambda t}$$

eta orain $A_0$ eta A, hasierako aktibitatea eta *t* denboraren ondorengo aktibitatea izango dira, hurrenez hurren. Ohikoa da, erradioisotopo bakoitzaren karakteristikoa den desintegrazio-konstantea erabili beharrean, harekin erlazionatutako magnitude bat erabiltzea, hots, erdi-bizitza:

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{\lambda}$$

eta denbora hori zera da, erradioisotopo baten kolektiboa erdira jaisteko behar den denbora. Erradioisotopoen erdi-bizitzaren denboraren balioak oso aldakorrak dira, segundoetatik milaka urtetarainokoak.

Erdi-bizitzaren denbora laburrak arriskutsuak izan daitezke desintegrazioa gertatzen denean, baina, desintegrazioa bizkorra denez, arraroa litzateke haien erradioaktibitateak ingurunearen gainean eragina izatea. Beste muturrean, nahiz eta oso bizitza luzeko erradioisotopoek ingurumenean oso denbora luzean irauten duten, haien aktibitatea hain da txikia ezen ingurumenaren gainean ia ez duten eragiten.

Kaltegarrienak erdi-bizitzaren denbora ertaina dutenak dira, zeren ingurumenean denbora nahikoa irauten baitute eta, aktibitate moderatuarekin, organismoetan sartzen baitira. Gehiago zehaztuz, erdi-bizitzaren denboraz gain, izaki bizidunentzat erradioisotopo arriskugarrienak dira materia bizia eratzen duten elementuen erradioisotopoak, 11.16. taulako zenbait adibidek erakusten duten moduan, non, giza osasunaren ikuspuntutik, erradioisotopo kezkagarrienak sartu diren.

**11.16. taula. Gizakiaren osasunerako erradioisotopo arriskugarrienak.**

| Erradioisotopoa | $t_{1/2}$ | Kaltegarritasunaren arrazoiak |
|---|---|---|
| $^{3}H$ | 12,3 urte | Hidrogeno egonkorraren moduan jarduten du; gorputzak urarekin asimilatzen du |
| $^{14}C$ | $5,8 \times 10^{4}$ urte | Karbono egonkorraren moduan jarduten du; elikadura-katean zehar pasatzen da |
| $^{32}P$ | 14,3 egun | Fosforo egonkorraren moduan jarduten du; hezurretan kontzentratzen da |
| $^{90}Sr$ | 28 urte | Kaltzioaren moduan jarduten du; hezurretan metatzen da |
| $^{129}I$ | $1,7 \times 10^{7}$ urte | Iodo egonkorraren moduan jarduten dute; tiroide guruinean metatzen dira |
| $^{131}I$ | 8,05 egun | |
| $^{137}Cs$ | 30 urte | Potasioaren moduan jarduten du; gorputz osoan barreiatzen da |
| $^{226}Ra$ | $1,6 \times 10^{3}$ urte | Kaltzioaren moduan jarduten du; hezurretan metatzen da |
| $^{238}U$ | $4,5 \times 10^{9}$ urte | Hautsa inhalatuz barneratzen da; biriketan eta giltzurrunetan metatzen da |
| $^{239}Pu$ | $2,4 \times 10^{4}$ urte | Hautsa inhalatuz barneratzen da; biriketan metatzen da |
| $^{222}Rn$ | 3,8 egun | Atomo-kume erradioaktiboak sortzen ditu; Hautsa inhalatuz barneratzen da; Biriketan metatzen da |

Orokortasun hauen ondoren, eta sistema akuatikoetara itzuliz, esan behar da, hasieran esan den moduan, eskuragarri dagoen informazioa urria dela. 11.17. taulan adierazten dira sistema akuatikoetan aurki daitezkeen erradioisotopo batzuk, haien bizitza-denborekin, eta haien jatorriaren iturriak.

**11.17. taula. Sistema akuatikoetako erradioisotopoak.**

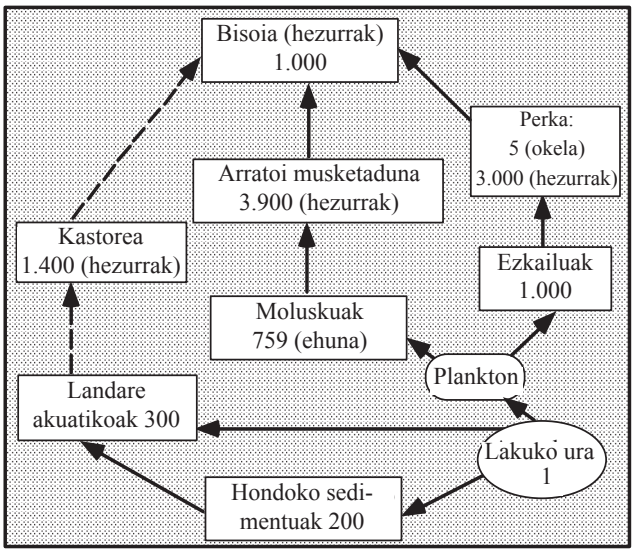
| Erradioisotopoa | $t_{1/2}$ | Iturria, deskripzioa |
|---|---|---|
| $^{3}H$ | 12,3 urte | Naturala<br>Jatorria zera da, $H_2O$-aren eta izpi kosmikoen edo aktibitate nuklearren arteko erreakzioa |
| $^{14}C$ | $5,8 \times 10^4$ urte | Naturala<br>Jatorria zera da, $N_2$-aren eta neutroi kosmikoen edo arma atomikoen arteko erreakzioa |
| $^{32}Si$ | 300 urte | Naturala<br>Atmosferako Ar nukleoaren eszisioa, izpi kosmikoekin kolisionatu ondoren |
| $^{40}K$ | $1,4 \times 10^9$ urte | Naturala<br>Potasio naturalaren % 0,0019 da |
| $^{226}Ra$ | 1.620 urte | $^{238}U$-aren desintegrazio-seriearen produktuak |
| $^{210}Pb$ | 21 urte | |
| $^{230}Th$ | $7,5 \times 10^4$ urte | |
| $^{234}Th$ | 24 egun | |
| $^{90}Sr$ | 28 urte | Erreaktoreetatik eta fisio-armetatik<br>Etekin eta aktibitate biologiko handiak |
| $^{131}I$ | 8,05 egun | |
| $^{137}Cs$ | 30 urte | |

Omititu egin dira iturri antropogenikoetatik etorritako erradioisotopo asko, esaterako zentraletatik eta arma nuklearretatik etorritakoak, eta atal honetan soilik adierazi dira kopuru handienetan eta, dauzkaten ezaugarri bereziengatik, aktibitate biologiko handia dutenak, jadanik aurreko taulako $^{131}I$ eta $^{137}Cs$ erradioisotopoen kasuak bezala, eta beherago iruzkinduko da $^{90}Sr$-aren kasua. Egiaztatu da ezen 2 Gy eta

550 Gy arteko erradiazio-mailak letalak direla ornogabeentzat eta arrain helduentzat, eta arrainen enbrioiak hil egiten direla dosi oso baxuetan, esaterako, 0,16 Gy-koetan. Erradiazio-maila altuagoen menpean dauden ekosistema akuatikoak efluenteen (aktibitate baxukoak) deskargak pairatzen dituztenak dira, zentral nuklearrak edo konplexu nuklearrak edo mineral erradioaktiboen tratamendutik datozenak, eta batzuetan 0,6 eta 3,6 mGy · egun$^{-1}$-eko dosien eraginpean daude. Sakabanatuta dauden ikerketen emaitzek ondorio kontrajarriak erakusten dituzte: arrain mota batzuen kumeetan behatutako hilkortasun edo deformazio handiagoen aurrean, jaiotako arrain kopurua normala baino handiagoa zen. Efluente antropogenikoen influentziaren pean ez dauden sistemetako erradiazio-mailak gorago aipatu diren erradiazio-mailak baino askoz baxuagoak dira. Esaterako, ozeanoetan, 100 m inguruko sakoneran, erradiazio-maila, gutxi gorabehera, 0,3 mGy · urte$^{-1}$ da, eta horretatik % 93, $^{40}$K-aren desintegrazio naturalagatik da. Ondorio orokor moduan, eta gaur eguneko erradiazio-mailetan, badirudi sistema akuatikoek ez dutela eragin negatiborik pairatzen. Eta hori Japoniako itsasoan ere, non garai bateko Sobiet Batasunak eta beste nazio batzuek hondar erradioaktiboak bota dituzten. Zehatzago, japoniar/korear/errusiar espedizio bateratuen emaitzek frogatzen dute ezen hondar erradioaktiboen kontribuzioa, japoniar populazioak arrain-elikadurarekin irentsitako erradioaktibitate-dosi kolektiboan, erradioaktibitate natural totalaren % 5 baino ez dela (Togawa *et al.,* 1999). Testuinguru horretan ere, Kola badiako urek erradioaktibitate-maila normalak ematen dituzte, salbu eta errusiar instalazio nuklear militarren ondo-ondoko hurbiltasunean, non hondar nuklear purifikatuak deskargatzen baitira, eta non algetako $^{137}$Cs-aren erradioaktibitatea 46,5 Bq/kg baita, eta badia horretako biztanleentzat, 100 kg arrain/urte janez gero, kalkulatutako dosi maximoa $10^{-7}$ Sv/urte da, eta dosi horren barruan, hondar erradioaktiboen kontribuzioa % 0,2 baino gutxiagokoa da (Matixhov *et al.,* 1999).

Gaur egun, organismo akuatikoak erradioisotopoekin kontaminatuta izatearen kezka nagusia zera da, elikagaien bidez, gizakiarenganako haien transferentzia posiblea. Badirudi ezen erradioisotopo batzuk, eta horien artean $^{65}$Zn-a eta $^{54}$Mn-a daude, eta bereziki, $^{90}$Sr-a, animalia akuatiko batzuetan, edo animalia akuatikoen organo batzuetan, metatzen direla, metalekin eta intsektizida batzuekin ematen zen antzeko bioanplifikazio batean, jadanik aipatuak.

Portaera hori 11.15. irudian argitzen da, non erakusten baitira $^{90}$Sr-aren kontzentrazio erlatiboak kanadar laku txiki bateko ekosistemaren organismo bizi batzuen gainean, laku horrek intentsitate gutxiko efluente erradioaktiboak hartzen zituelarik.




**11.15. irudia. Kanadako laku bateko ekosistemako biztanle bazuen $^{90}$Sr-aren kontzentrazio erlatiboak (uraren kontzentrazioarekiko, hori unitatetzat hartuta).**

Edateko uraren bidez gertatzen den erradioaktibitatearen ingestioaren gainean, esan behar da bibliografia zientifikoan ugariak direla iturri desberdinetako uren erradioaktibitate-mailen eta dosi baliokideen determinazioak, batez ere elementu erradioaktibo naturalen presentzian zentratuak, hala nola erradioaren eta radonaren isotopo batzuen kasuan. Adibide bitxi moduan hau jar daiteke: erradioaktibitatearen per capita dosi baliokideak, $^{228}$Ra-aren, $^{226}$Ra-aren eta $^{210}$Pb-aren kontzentrazioen Brasileko botilako ur mineralen bidez ebaluatuak, nazioaren ipar aldeko uretan 4,3 mSv/urte-ko maila maximora iristen ziren artean (Godoy *et al.,* 2001), Sao Paulo-ko edateko uren hornidura publikoak eragiten zuen per capita ingestioa 0,33 mSv/urte-koa zen, $^{228}$Ra, $^{226}$Ra eta $^{222}$Rn elementuen erradioaktibitatearen analisian oinarrituta; balio horretan, radonaren kontribuzioa % 90ekoa zen (De Oliveira *et al.,* 2000).

Bukatzeko, EPAk edateko uren hornidurarako finkatutako kontaminatzaile erradioaktiboen maila maximoak ondoko hauek dira:

- $\beta$ partikulen eta $\gamma$-ren emisoreentzat: 4 mRem · urte$^{-1}$ (4 miliRem/urte).
- $\alpha$ partikulen aktibitatea: 15 pCi · L$^{-1}$ (pikocurie litroko).
- $^{226}$Ra-aren eta $^{228}$Ra-aren aktibitate konbinatua: 5 pCi · L$^{-1}$.
- Uranioa: 30 $\mu$g · L$^{-1}$.

Bukatu aurretik, badirudi garrantzitsua dela azpimarratzea ezen, klimaren eta ingurugiroaren aldaketen gaia tratatzerakoan, gero eta aitorpen handiagoa egiten zaiola atmosfera-ozeano akoplamenduari. Horrela, nazioarteko ikerketa-programa

berri bat jarri da martxan, SOLAS Programa (Surface, Ocean, Lower Atmosphere Study), non hogei naziotik gorako zientzialariek parte hartuko duten. SOLAS programaren hiru kapitulu nagusiak hauek dira:

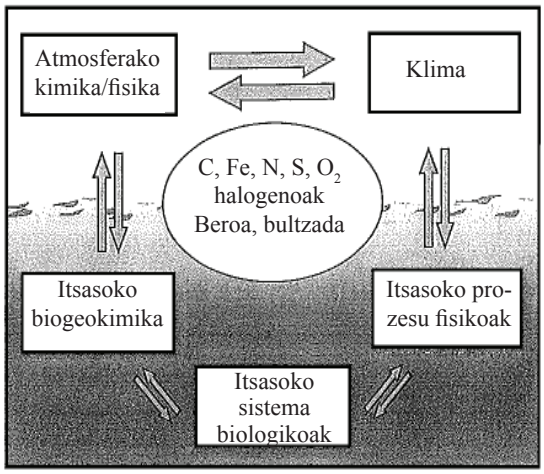
1. Interakzio biogeokimikoak eta atmosfera-ozeano berrelikadurak.
2. Elkartruke prozesuak aire-itsaso interfazean.
3. $CO_2$-aren eta bizitza luzeko gas erreaktiboen aire-ur fluxuak.

Duce eta Liss-en lanean (2002) emendatu egiten da SOLAS programaren gaineko informazioa, eta web orri honetan ere: http://www.solas-int.org

Item bakoitzaren gaineko zehaztasunak, hemen ikus daitezke: SOLAS, 2004. 2008an identifikatu ziren bost gai, nazioarteko koordinazioa eskatzen dutenak, eta «Epe ertaineko SOLASen estrategia» delakoan taldekatu. Zehazki:

1. Itsaso-izotza biogeokimika, eta interakzioa atmosferarekin.
2. Ozeanotik eratorritako aerosolak: ekoizpena, bilakaera eta inpaktuak.
3. Nutrienteen zikloaren kontrol atmosferikoa eta produkzioa ozeanoaren gainazalean.
4. Itsasontzien ke-lumak: inpaktuak atmosferako kimikan, kliman eta ozeanoetarako nutrienteen horniduran.
5. Gasen aire-itsaso fluxuak Ekialdeko surgentzia-mugan eta Oxigeno Minimoaren Eskualdean.

Horiek guziek zehaztasunez deskribatzen dira SOLAS Newsletter delakoaren 11. bolumenean, eta 13. bolumenaren lehen datuekin.




**11.16. irudia. SOLAS programaren eskema (Duce eta Liss, 2002), egokitua.**

***ERREFERENTZIAK***

Alcock, R. E.; Bechnisch, P.A.; Jones, K. C. eta Hagenmaier, H. (1998): *Chemosphere*, **37**, 1.457-1.472.

Asami, M. (2000): *Front. Sci. Ser.*, **34**, 581-588.

Bigas, H. (2012): "The Global Water Crisis: Addressing an Urgent Security Issue", in H. Bigas, T. Morris, B. Sandford eta Z. Azed (ed.), *Papers for the Interaction Council, 2011-2012*, UNU-INWED (United Nations University – Institute for Water, Environment and Health), Hamilton (Kanada).

Boschet, A. F.; De Paepe, V. eta Lack, T. J. (2000): *Inland Waters. Annual topic update 1999*, Topic Report 1/2000 European Environmental Agency, Kopenhage.

Boutron, C. F.; Gorfach, U.; Candelone, J.; Bolshov, M. A. eta Delmas, R. J. (1991): *Nature*, **353**, 153-156.

Campfens, J. eta Mackay, D. (1997): *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 577-583.

Conti, M. E. eta Iacobucci, M. (2008): *Sustainable World*, **17**, 81-110.

De Oliveira, J.; Mazzilli, B. P.; De Oliveira, M. H. eta Bambalas, E. (2000): "Effects of Low and very Low Doses of Ionizing Radiation on Human Health", *Int. Congr. Ser.,* **1.203,** Elsevier, Amsterdam, 219-225.

Duce, R. A. eta Liss, P. S. (2002): *Atmos. Environ.,* **36**, 5.119-5.120.

Dutta, T. K. eta Harayama, S. (2000): *Environ. Sci. Tecnol.*, **34**, 1.500-1.505.

EEA (2012): "European waters – assessment of status and pressures", *EEA Report,* **8/2012,** European Environment Agency, Kopenhage.

EMEP (2012): "Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe in 2010", Joint MSC-W & CCC & CEIP Report. EMEP Status Report 1/2012. Norwegian Meteorological Institute, uztaila.

Finnveden, G. eta Potting, J. (1999): *Int. J. Life Cycle Assess.*, **4**, 311-314.

Godoy, J.; Amaral, E. C. d. S. eta Godoy, M. L. D. P. (2001): *J. Environ. Radioact.*, **53**, 175-182.

Gupta, S. K.; Gupta, R. C.; Gupta, A. B.; Seth, A. K.; Bassiny, J. K. eta Gupta, A. (2000): *Environ. Health Perspect.*, **108**, 363-366.

Hetteling, J-P.; Posch, M. eta Slootweg, J. (ed.) (2008): "Critical load, dynamic modeling and impact assessment in Europe", CCE Status Report 2008, Coordination Centre for Effects, Netherlands Environmental Assessment Agency, <www.pbl.nl/cce>.

Ijaz, M. K.; Suchmann, D. B.; Pugh, J. C.; Graczyk, T. K. eta Sattar, S. A. (2000): *Chem. Times Trends*, **23**, 38-43.

Laws, E. A. (1993): "Aquatic Pollution. An Introductory Text", 2. Ed. Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc., New York (1993).

Li, P.; Feng, X. B.; Qiu, G. L.; Shang, L. H. eta Li, Z. G. (2009): *J. Hazard. Mater.*, **168**, 591-601.

Ma, Y-G.; Lei, Y. D.; Xiao, H.; Wania, F. eta Wang, W-H. (2010): *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 819-825.

Matishov, G. G.; Matishov, D. G.; Namjatov, A. A.; Carroll, J. eta Dahle, S. (1999): *J. Environ. Radioact.*, **48**, 5-21.

Moreno, R.; Jover, L.; Diez, C. eta Sanpera, C. (2011): *Environ. Pollut*., **159**, 2.454-2.460.

Nieuwenhuijsen, M. J.; Toledano, M. B.; Eaton, N. E.; Fawell, J. eta P. Elliott, (2000): *Occup. Environ. Med.*, **57**, 73-85.

Palacios, M. A.; Gómez, M.; Moldovan, M. eta Gómez, B. (2000): *Microchem. J.*, **67**, 105-113.

Ravindra, K.; Bencs, L. eta Van Grieten, R. (2004): *Sci. Total Environ*., **318**, 1-43.

Reed-Andersen, T.; Carpenter, S. R. eta Lathrop, R. C. (2000): *Ecosystems*, **3**, 561-573.

Reish, D. J.; Oshida, P. S.; Mearns, A. J.; Ginn, T. C. eta Buchman, M. (1999): *Water Environ. Res.*, **71**, 1.100-115.

Richardson, S. D.; Thruston, A. D.; Caughran, T. V.; Chen, P. H.; Collette, T. W.; Floyd, T. L.; Schenck, K. M.; Lykins Jr., B. W.; Sun, G-ri eta Majetich, G. (1999): *Environ Sci. Technol.*, **33**, 3.368-3.377.

Richardson, S. D. (2001): *Anal. Chem.*, **73**, 2.719-2.734.

Salanitro, J.P. (2000): "Oil Pollution", in J. Lederberg (ed.), *Encycl. Microbiol*, 3. bol., Academic Press, San Diego, 449-455.

Schrott, J. (1999): *Energ. Wasser Prax.*, **50**, 428-433.

SOLAS (2004): "Science Plan and Implementation Strategy", IGBP Report No. 50, IGBP Secretariat, Estocolmo.

Spiro, T. G. eta Stigliani, W. M. (1996): *Chemistry of the Environment*, Prentice Hall, Upper Saddle River.

Streit, B. (1990): "Chemikalien im Wasser: Experimente und Modelle zur Biokkulation bei Sübwassertieren", in R. Kinzelbach eta G. Friedrich (ed.), *Limnologie aktuell, Band 1: Biologie des Rheins*, G. Fischer, Stuttgart, 107-130.

————————, (1998): "Bioaccumulation of contaminants in fish", in T. Braunbeck, D. E. Hinton eta B. Streit (ed.), *Fish Ecotoxicology*, Birkhäuser Verlag, Basilea, 353-387.

L. Tarrasón, K. Olendezynski, M. Posch, E. Storen, J. Bartnicki eta V. Vestreng (2000): "Transboundary acidification and eutrophication in the EMEP area in 1998", *Transboundary acidification and eutrophication in Europe*, EMEP Report 1/00, Norwegian Meteorological Institute, Research Report 101.

Thibodeaux, L. J. (1996): *Environmental Chemodynamics*, 2. ed., John Wiley & Sons, New York.

Togawa, O.; Povinec, P. P. eta Pettersson, H. B. L. (1999): *Sci. Total Environ.*, **237/238**, 241-248.

Ugawa, M.; Miyano, K. eta Doi, H. (2000): *Kenkyusko Kenkyu Hokoku*, **38**, 43-52.

UNEP (2013): *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissiones, Releases and Environmental Transport*, UNEP Chemical Branch, Geneva.

UNICEF/WHO (2012): *Progress on Drinking Water and Sanitation: 2012 Update,* WHO Press, New York.

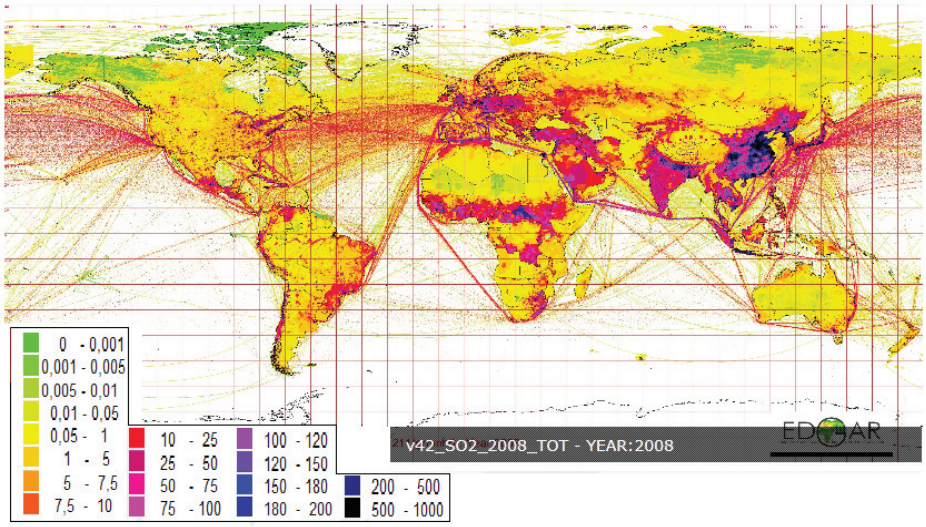
Van Den Berg, M.; Van De Meent, D.; Peijnemburg, W. J. G. M.; Sijm, D. T. H. M.; Struijs, J. eta Tas, J. W. (1995): "3. Transport, Accumulation and Transformation Processes", in C. J. Van Leeuwen eta J. L. Hermens (ed.), *Risk Assessment of Chemicals: An Introduction*, 3. kap., Kluwer Academic Publ., Dordrecht.

Van der Molen, D. T. eta Boers, P. C. M. (1999): *Hidrobiologia*, **395/396**, 403-409.

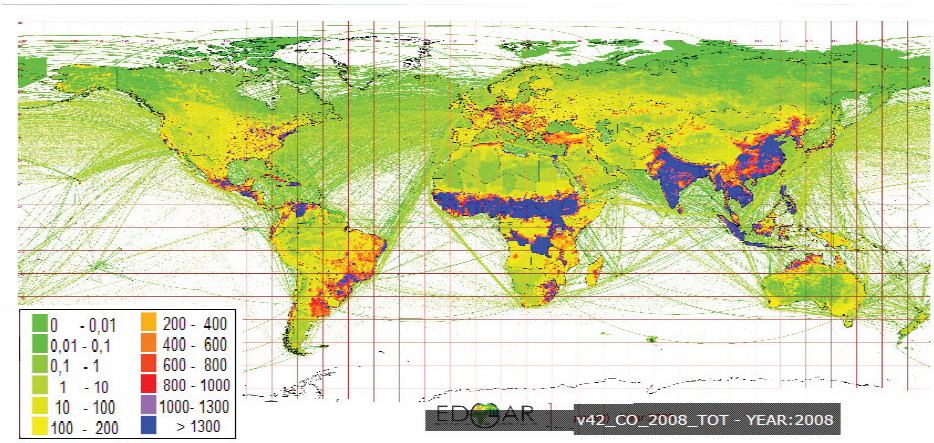
Yang, C. Y.; Chiu, H. F.; Cheng, M. F. eta Tsai, S. S. (1998): *Environ. Res.*, **78**, 1-6.

Zitko, V. (2000): "Marine Pollution", in P. Wangersky (ed.), *Handbook of Environmental Chemistry, Vol 5. Part D*, 4. kap., Springer-Verlag, Berlin.

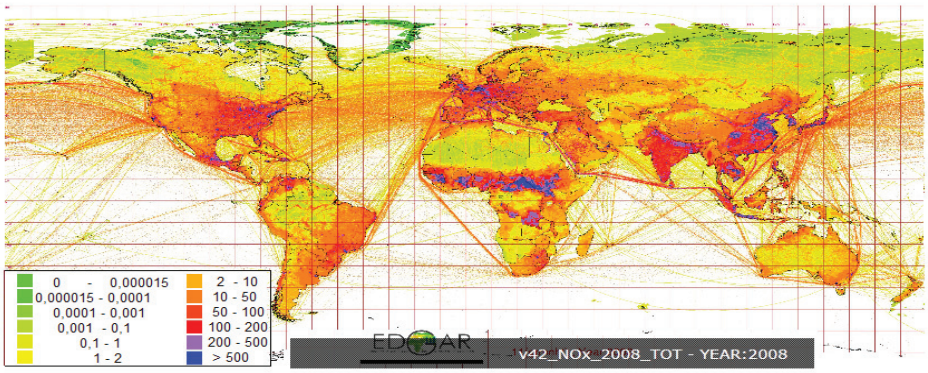
# Ilustrazioak



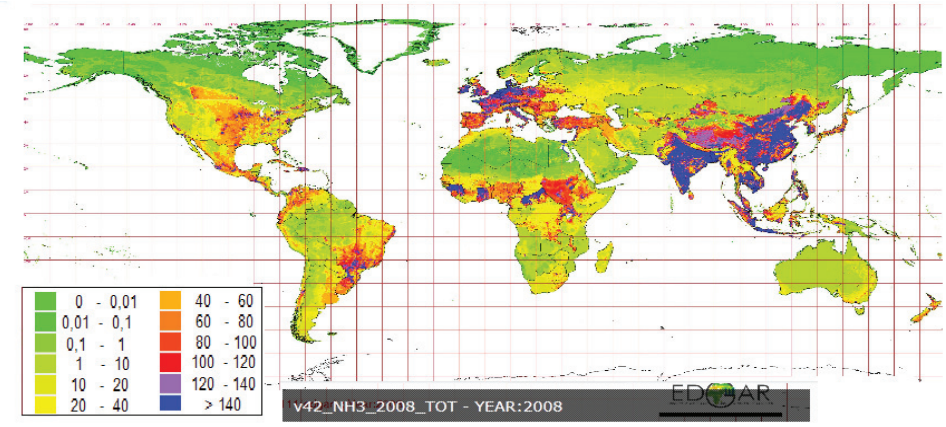

**I. ilustrazioa (2. kapitulua). $SO_2$-aren emisioak 2008an (Edgar, 2011), egokitua.**



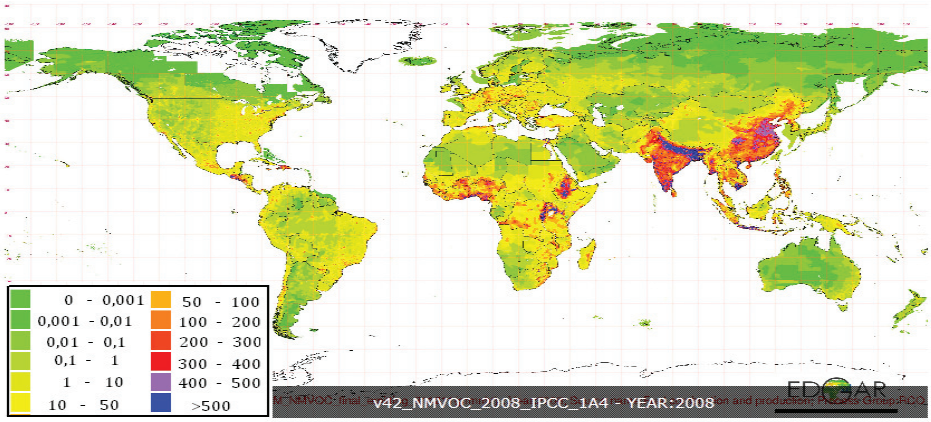

**II. ilustrazioa (2. kapitulua). CO-aren emisioak 2008an (Edgar, 2011), egokitua.**



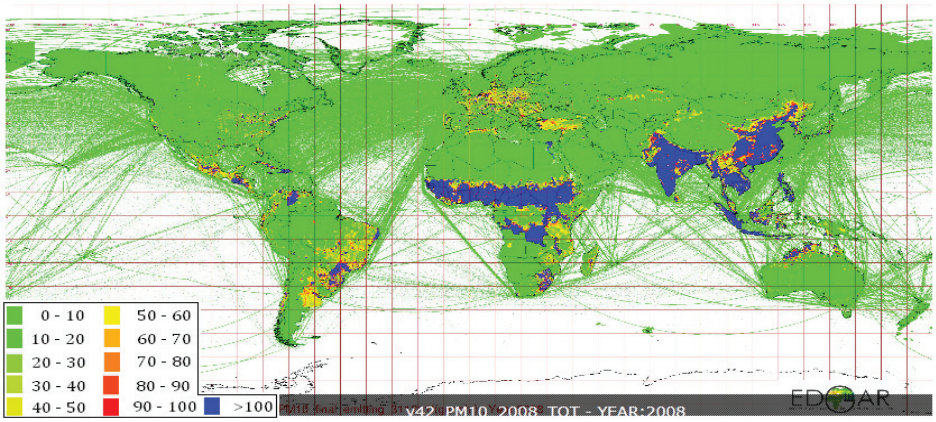

**III. ilustrazioa (2. kapitulua). $NO_x$-aren emisioak 2008an (Edgar, 2011), egokitua.**



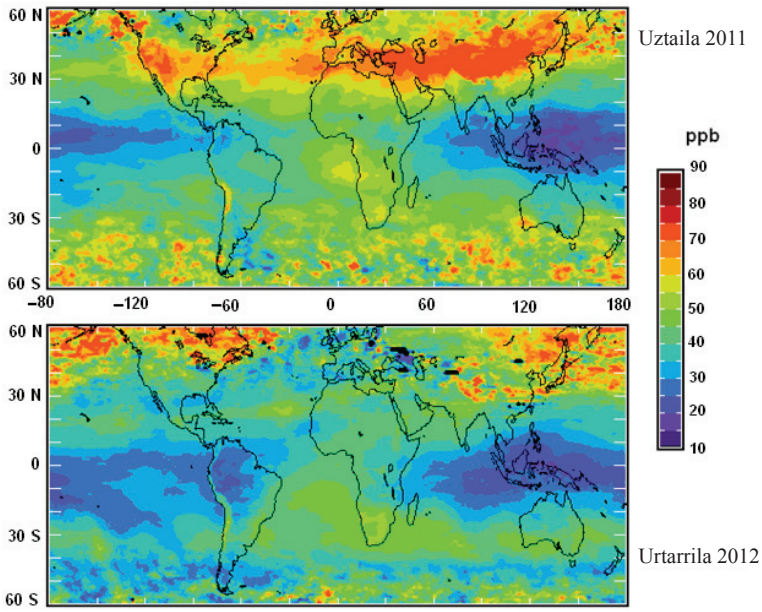

**IV. ilustrazioa (2. kapitulua). $NH_3$-aren emisioak 2008an (Edgar, 2011), egokitua.**



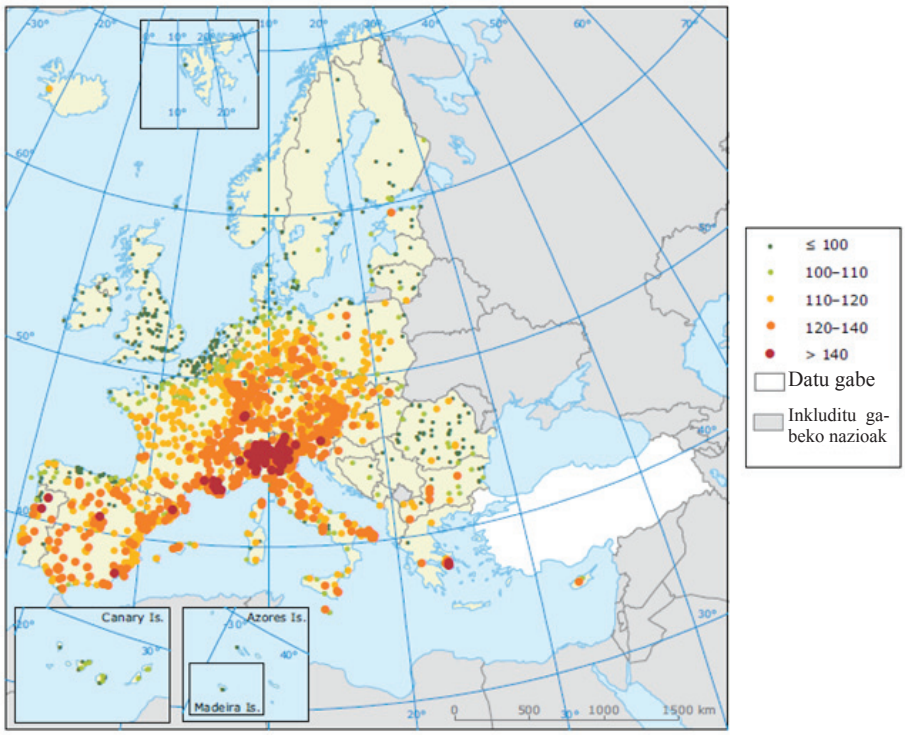

**V. ilustrazioa (2. kapitulua). KOLSMen emisio antropogenikoak 2008an (Edgar, 2011), egokitua.**



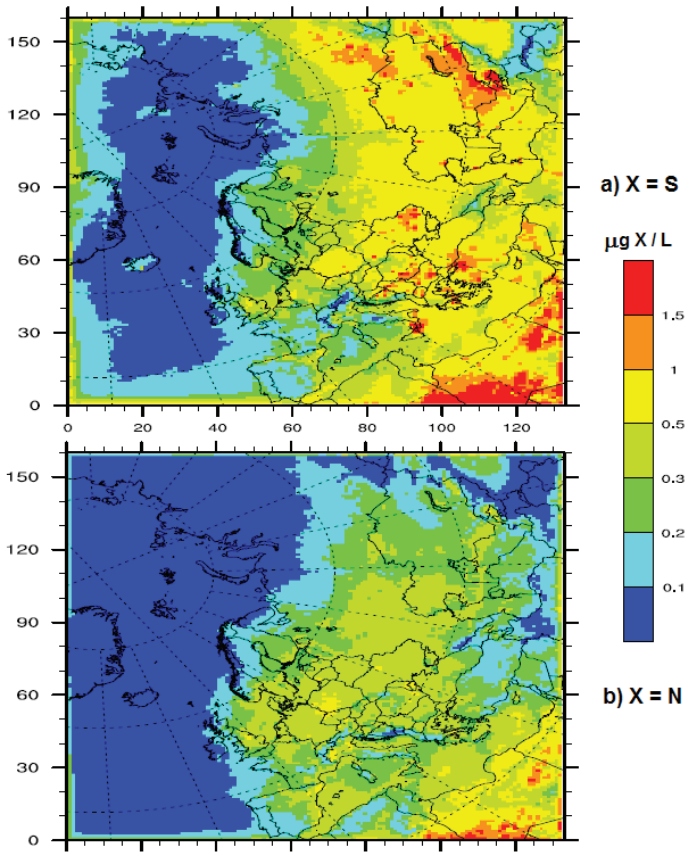

**VI. ilustrazioa (2. kapitulua). MP10en emisioak 2008an (Edgar, 2011), egokitua.**



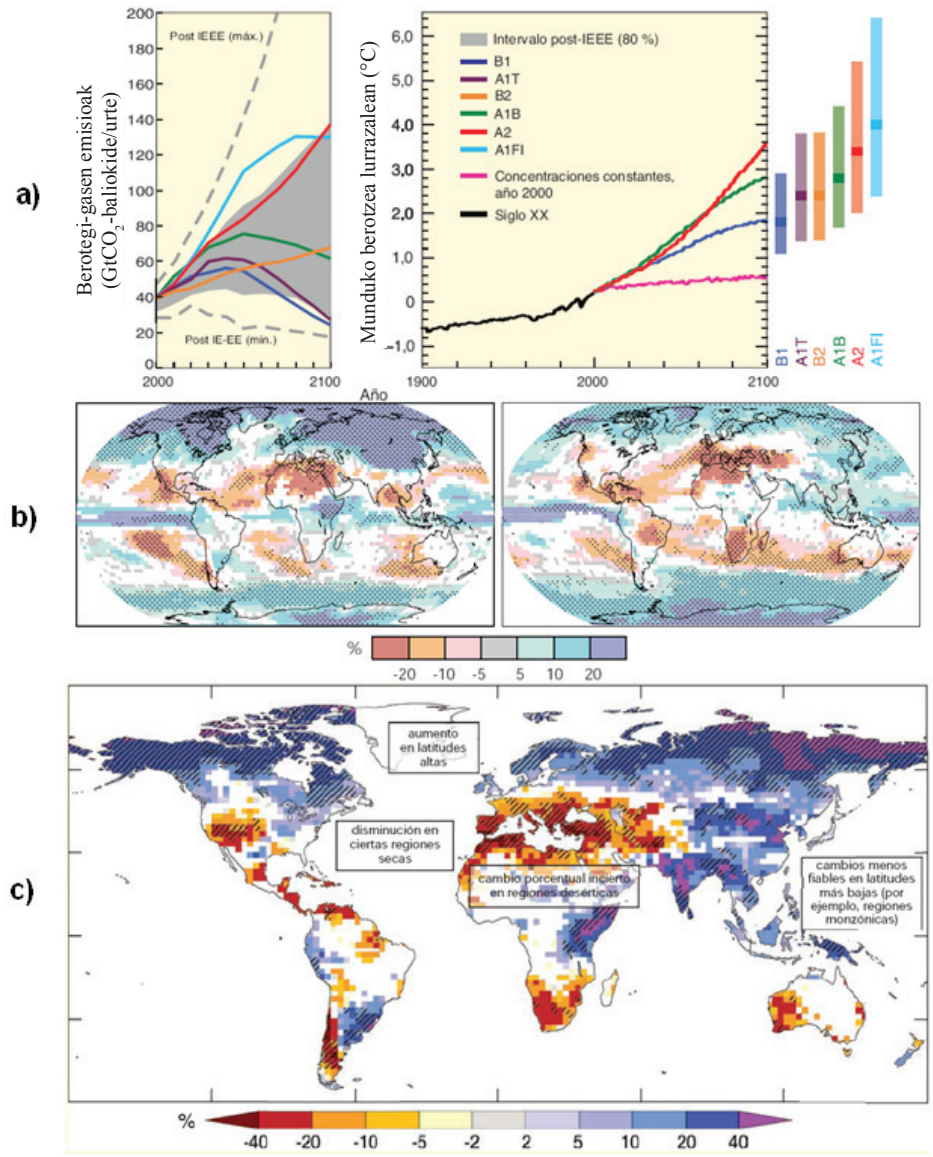

**VII. ilustrazioa (4. kapitulua). Ozonoaren troposferako kontzentrazioen aldaketa latitudearekiko, udan (2011ko uztaila) eta neguan (2012ko urtarrila) (Ziemke *et al.,* 2012), egokitua.**



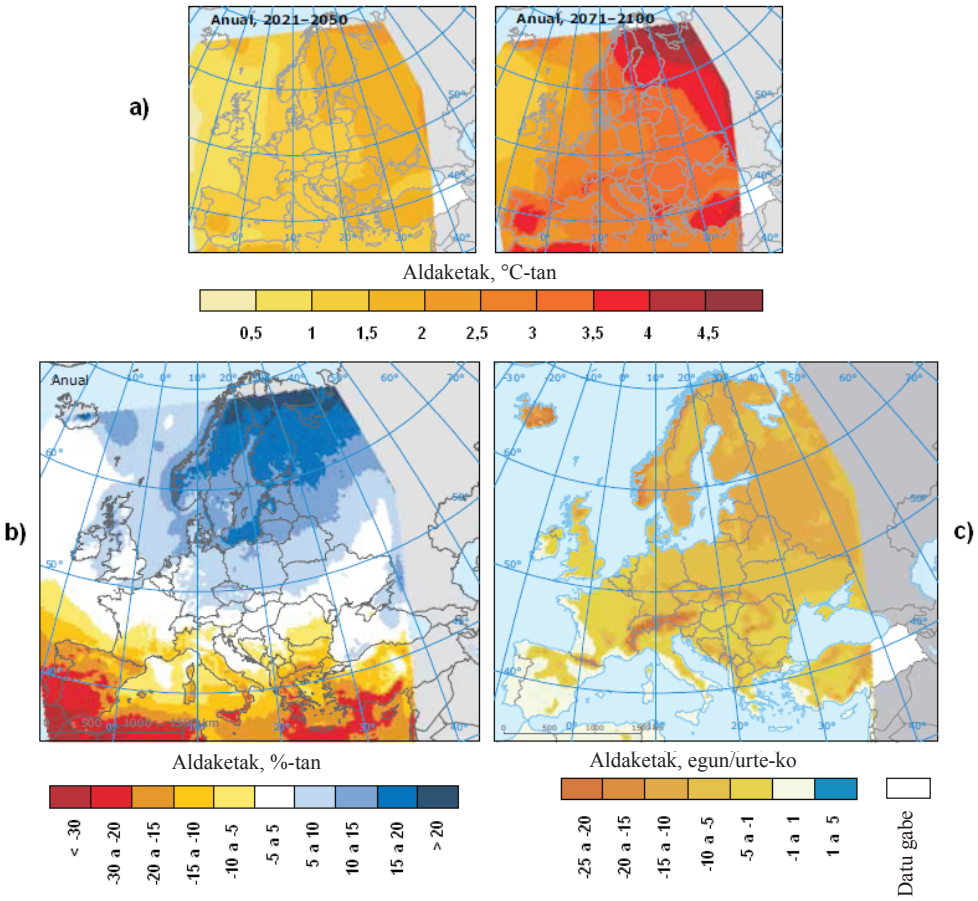

**VIII. ilustrazioa (4. kapitulua). Ozonoaren kontzentrazioak Europako estazioetan, 2010ean (UE, 2012), egokitua.**



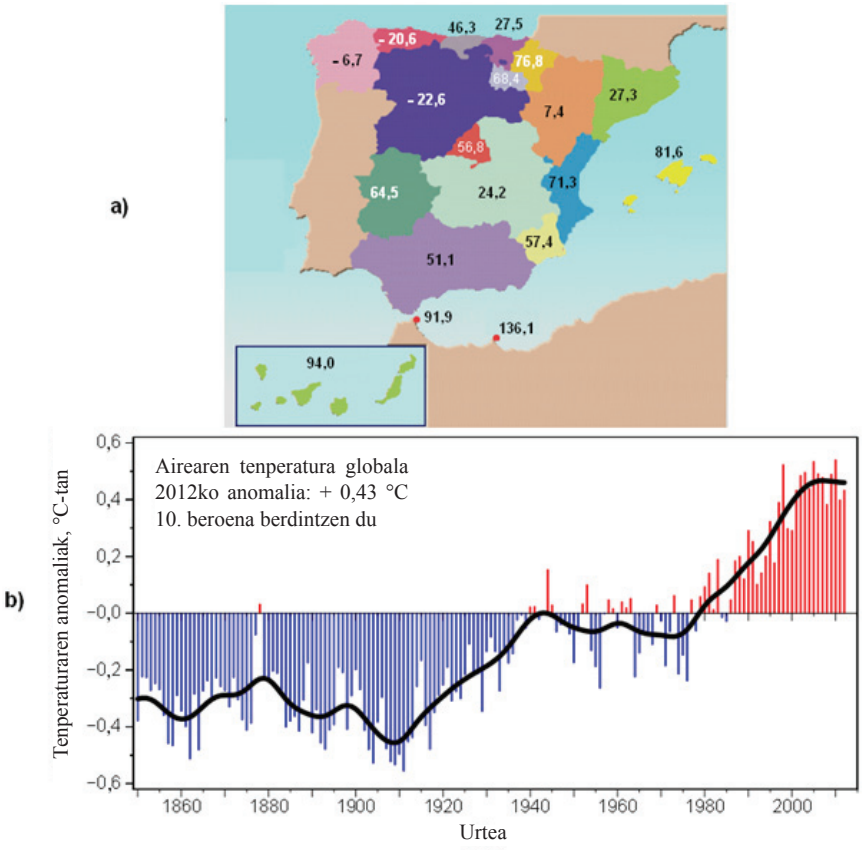

**IX. ilustrazioa (6. kapitulua). Jalkitzeak (mg/L), 2010ean, EMEP hedatuaren eskualdean: a) sufre oxidatua, b) nitrogeno oxidatua. Iturria: (EMEP, 2012), egokitua.**



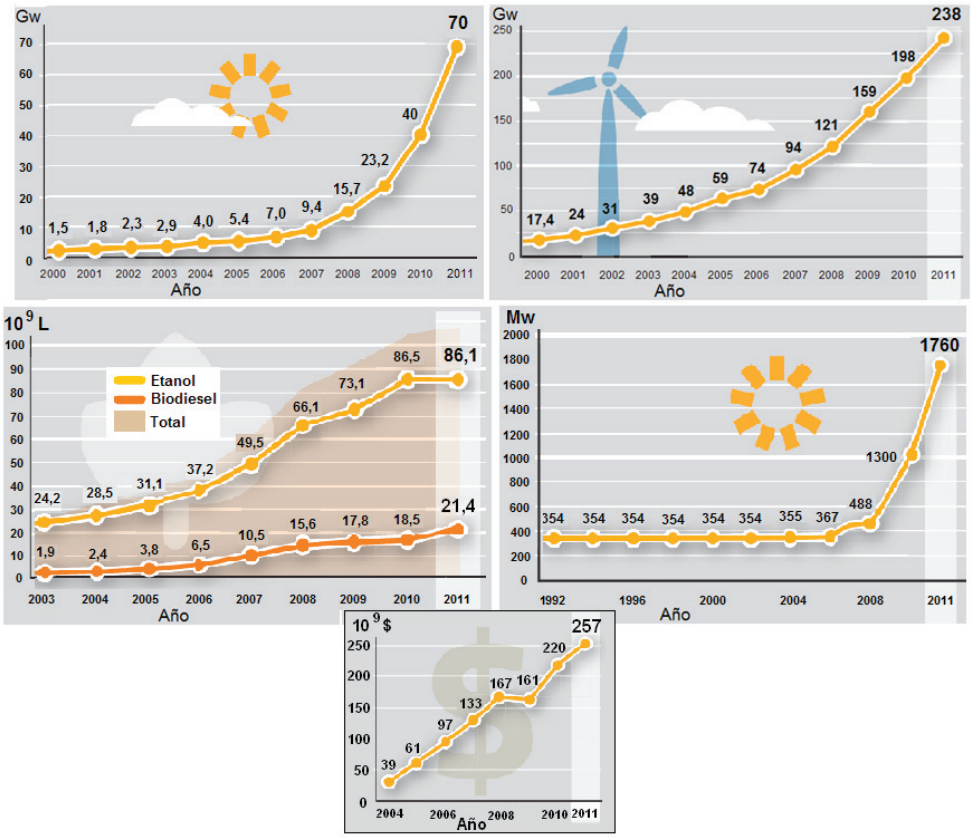

**X. ilustrazioa (7. kapitulua). IPCCren iragarpenak: a) $CO_2$-aren emisioentzat (ezkerra) eta tenperaturak (eskuina), b) prezipitazioak: aldaketa erlatiboak, c) lurgaineko urak: aldaketa erlatiboak. Iturria: IPCC, 2007a.**



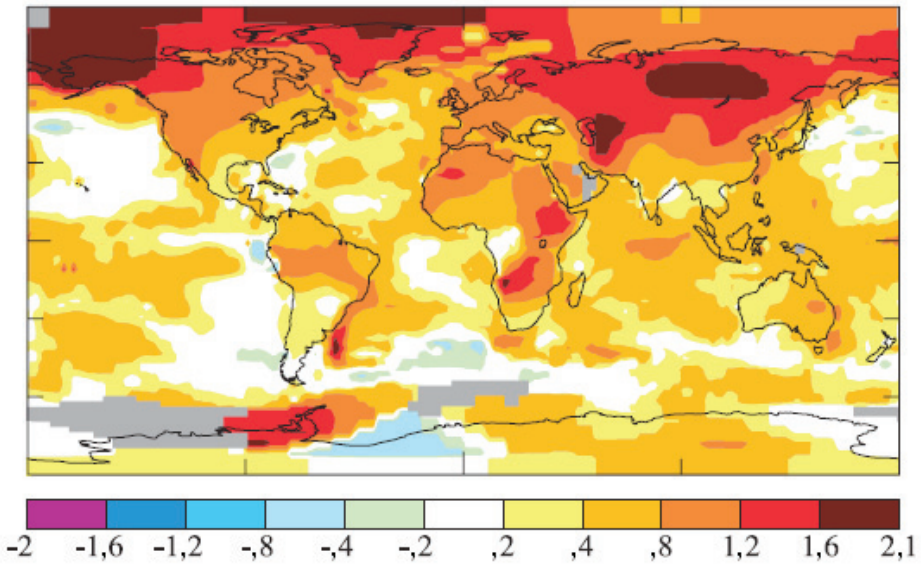

**XI. ilustrazioa (7. kapitulua). Europarako aurresandako aldaketak: a) Tenperaturen gehiketak, hogeita hamarretan: 2021-2050 (ezkerra) eta 2071-2100 (eskuina). b) Aldaketak, urteko batez besteko prezipitazioetan, 2071/2100 tartean, 1961-1990 tartearekiko. c) Aldaketak, edur-egunetan (1 cm lodi baino gehiagokoak), 2041-2070 tartean, 1971-2000 tartearekiko. Iturria: (EEA, 2012c).**



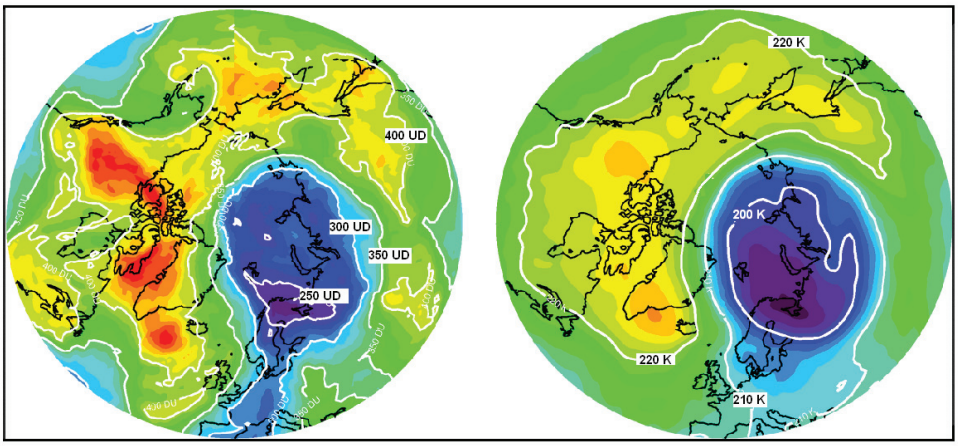

**XII. ilustrazioa (7. kapitulua). a) Berotegi-gasen emisioaren gehikuntza (%) autonomia-erkidegoetan, 1990-2010 tartean. (MAAMA, 2012) lanetik egokitua. b) Atmosferako tenperaturaren aldaketak azken mende eta erdian (Jones, 2013), egokitua.**



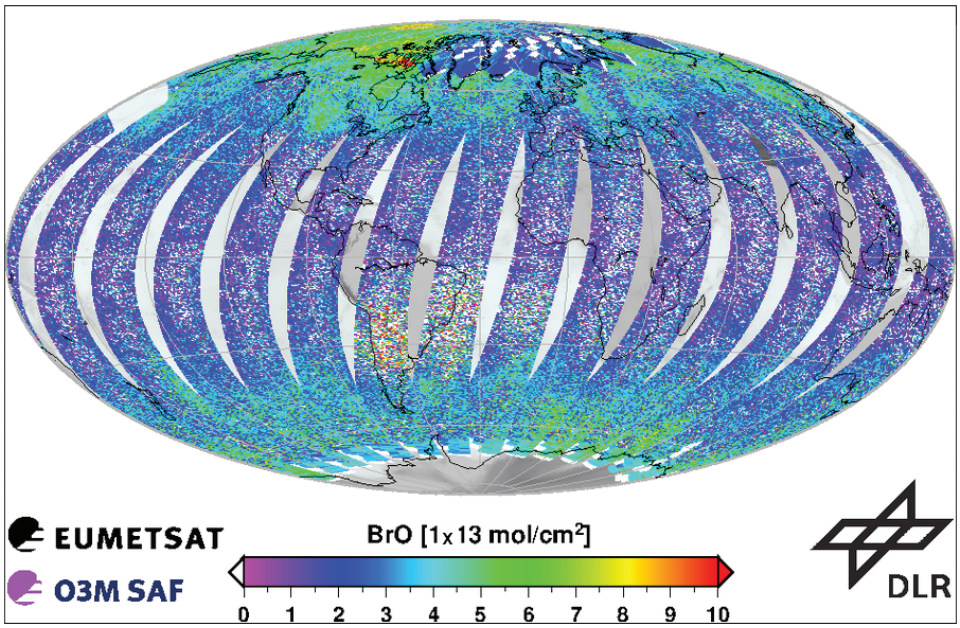

**XIII. ilustrazioa (7. kapitulua). Azken urteotako bilakaera: zenbait energia berriztagarriren instalatutako potentzia, bioerregaien ekoizpena eta berriztagarrietan egindako inbertsioak. Iturria: (REN 21, 2012)**



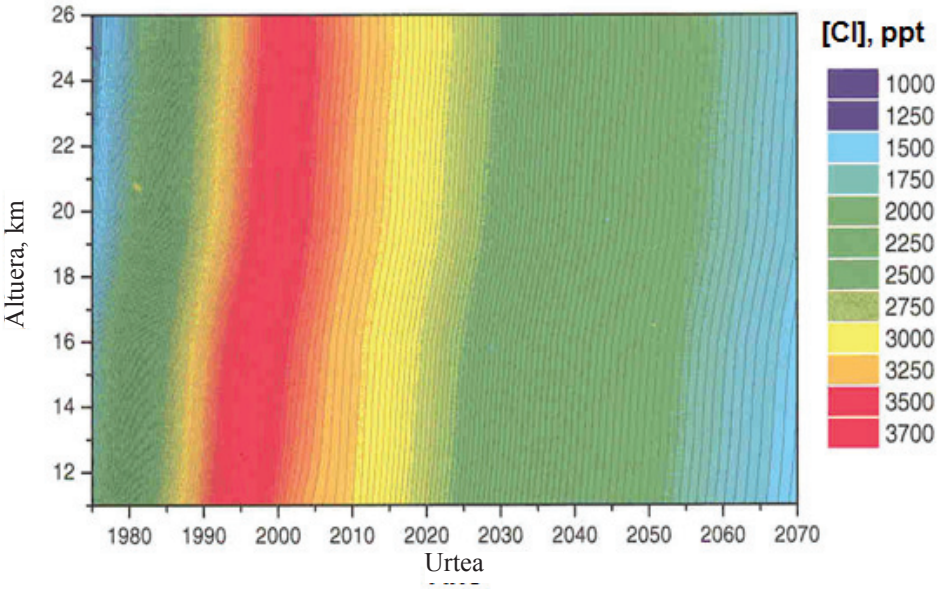

**XIV. ilustrazioa (7. kapitulua). Tenperaturaren aldaketak lurra-ozeano gainazalean, 2012ko abendua – 2013ko otsaila tarterako, 1981-2010 hiru hamarkadetako periodo berdinaren tartearekiko. Iturria: (NCDC, 2013), egokitua.**



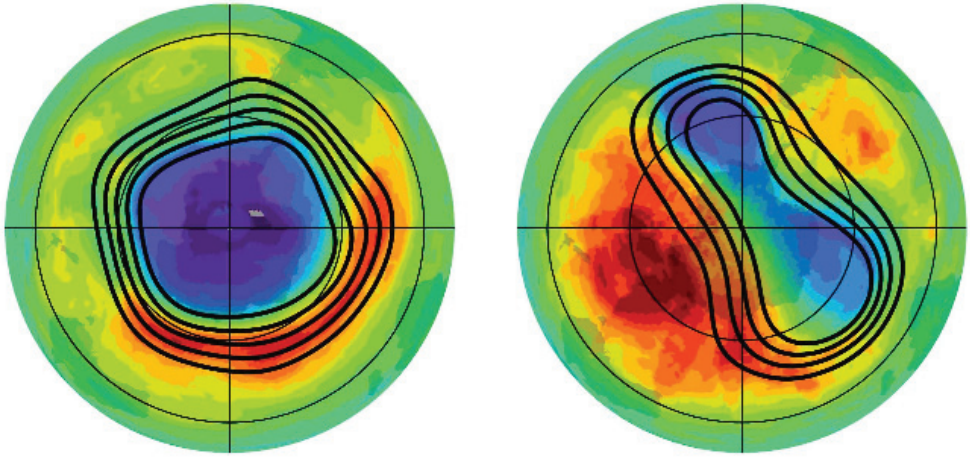

**XV. ilustrazioa (8. kapitulua). Ipar poloaren gaineko ozono-zutabea (ezkerra) eta tenperaturen mapa (eskuina), 2011ko apirilaren 2an (Jülich, 2011), egokitua.**




**XVI. ilustrazioa (8. kapitulua). BrO-aren zutabe totala, 2013-04-14an. Iturria: (GOME-2, 2013).**

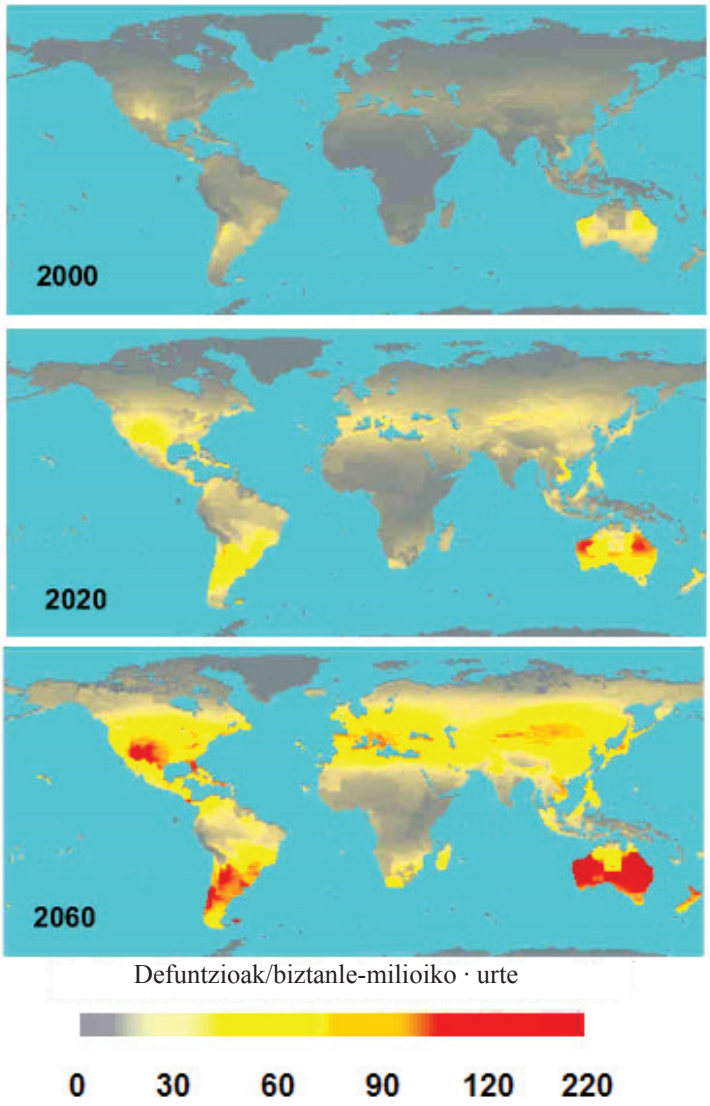



**XVII. ilustrazioa (8. kapitulua). Kloroaren karga totalaren bilakaera latitude altuetan eta neguan, estratosferan. Iturria: (Engel, 2001), egokitua.**



1999ko irailaren 23a 2002ko irailaren 23a

**XVIII. ilustrazioa (8. kapitulua). 1999ko zulo «normal»aren eta 2002ko zulo «anormal»aren arteko erkaketa (NASA, 2002), egokitua.**




**XIX. ilustrazioa (8. kapitulua). UV erradiazioarekin asoziatutako urteko heriotza gehigarriak, milioi biztanleko. Iturria: (RIVM, 2007), egokitua.**

**XX. ilustrazioa (10. kapitulua).** ***Nocticula miliaris*** **delakoraren loratzea Ipar Itsasoaren kostaldeko uretan. Iturria: G. Aertebjerg-en argazkia, hemen: Aertebjerg** *et al.,* **2001.**

# Gaien aurkibidea

## A


Adbekzioa
  fluxua, 405
  kalkulua sare diskretuan, 409
  operadorea, 409
ADP, 603
Adsortzioa, 301
  Isotermak, 301
    BET, 301
    Junge-Pankow, 302
    Langmuir, 301
Aerobikoa, arnasketa, 618
Aerosolak
  barne-espazioetan, 115
  bolumena atmosferan, 356
  difusio-fluxua, 322
  egonaldi-denborak atmosferan, 328
  eragina troposferako erreakzioetan, 243
  erradiazioaren dispertsioa (*ikus* Dispertsioa, erradiazioarena), 90
  erreakzioak gainazalen gainean (*ikus* Erreakzio Heterogeneoak), 355
    aldakuntza atmosferaren altuerarekin, 329
    aldakuntza tamainarekin, 328
    hodeien barnealdean, 341
  erreakzioa $NH_3$-arekin, 252
    scavenging-a (*ikus* Scavenging, partikulak), 338
  formazioa
    alkenoen erreakzioetan, 211
    amonio nitratozkoak, 393
    amonio sulfatozkoak, 393
    hidrokarburo aromatikoak, 228
    sulfurikozkoak, 386
  grabitazio-fluxua, 322
  ikuseremua, haien presentzian, 99
  itsasokoak
    Cl-aren desplazamendua, 245, 247
  iturriak, 77
    Europa, 78
    interstizialak, 337

jalkitze hezea, 338
koagulazioa, 324
denbora, 326
distribuzio-funtzioaren bilakaera, 326
kolisio-sekzioa, 324
konposizioa, 76, 77
negutegi-efektua, 448
ondorioak osasunaren gainean, 88
propietate optikoak
konposizioaren arabera, 97
sistema akuatikoetan (*ikus* Sistema Akuatikoak, partikulak), 568
sedimentazio-abiaduraren aldakuntza, 266
tamainak
$C_C$ bariazioa, 320
distribuzio-funtzioak, 81
egonaldi-denbora, bariazioa, 328
nomenklatura, 80
Afotikoa, zona, 611
Agregatuak (*ikus* Tamaina Kritikoa), 335
Airea
estratosferakoa, desnitrifikazioa, 535
gradiente adiabatikoa, aire hezea, 41
gradiente adiabatikoa, aire sikua, 37
Kontaminazio-sistema, 47
kalitatearen irizpideak, 103
emisioen muga-balioak, 104
mugimenduak, 30
Airearen kalitatea, irizpideak, 103
Airearen mugimenduak, 29
Hadley zirkulazioa, 34
Korronteak, 31
Aktibitatea, faktoreak (*ikus* Ioiak, aktibitate-faktoreak), 580
Aktibitate-koefizienteak, 291
Diluzio infinituan, 291
Aktibazio fotokimikoaren printzipioa, 139
Aktibazioa, Cl (*ikus* Erreakzio Heterogeneoak, EHPen gainean), 528
Aktinometroa, 141
Albedoa, 146
gainazal desberdinen balioak, 150
Algen loratzea, 615
Alkalinitatea (*ikus* Ur Naturalak, alkalinitatea), 588
biomateriaren eragina, 616
Alkanoak (*ikus* Troposferako Erreakzioak),179
Alkenoak (*ikus* Erreakzioak), 195
Alkilnitratoak (*ikus* Troposferako Erreakzioak, nitrogenoaren konposatu organikoak), 253
Alkilo erradikalak (*ikus* troposferako erreakzioak), 183
Alkilperoxilo erradikalak (*ikus* troposferako erreakzioak), 184
Alkilperoxonitrato erradikalak, 250
Alkinoak (*ikus* Erreakzioak), 214

Alkoholak (*ikus* konposatu oxigenatuen erreakzio troposferikoak), 234
Alkoxilo erradikalak (*ikus* troposferako erreakzioak), 183
Allen-Raabe (erlazioa), 321
Alofikozianina, 610
Aminak (*ikus* Troposferako Erreakzioak, nitrogenoaren konposatu organikoak), 256
  dietilhidroxilamina, 257
Amoniakoa, 53, 67
  bizitza-denbora, atmosferan, 69
  emisioak
    emisio-faktoreak, 69
    iturri naturalak, 68
    totala,55
  erreakzioak
    aerosolekin, 252
    amoniakoaren erreakzioak, 251
  kontzentrazioa, atmosferan, 68
  sistema akuatikoetan, 685
Amonio nitratoa
  Aerosolak, 393
Amonio sulfatoa
Anaerobikoa, oxidazioa, 619
Animaliak (*ikus* Euri Azidoak, ondorioak), 415
Anplifikazio biologikoa, metalak (*ikus* Metalak, Anplifikazio Biologikoa), 651
Arnasketa aerobikoa, 619
Arnas traktua, 89
Atmosfera, 14
  airearen mugimenduak, 29
    korronteak, 31
    haizeak, 31
  atmosfera I, 14
  egitura, 16
  egonkortasun eta ez-egonkortasun bertikala, 39
  eskala-altuera, 19, 404
  geruza neutroa, 22
  hezetasuna, 29
  konposizioa, 21
  kontaminazioa, 47
  muga-geruza, 20
  propietateen aldaketak altuerarekin, 18
  protoatmosfera, 14
  sorrera eta bilakaera, 14
  tenperaturaren inbertsioa, 41
  termodinamika, 37
    aire hezearen gradiente adiabatikoa, 41
    aire lehorraren gradiente adiabatikoa, 37
    egoera-ekuazioa, 40
    tenperaturaren gradiente bertikala, 38
Atmosferako bandak, 154
Atmosferaren Kimika, laugarren fasean, 356

ATP, 603
Autotrofoak, izaki, 603
Azidifikazioa, lakuak (*ikus* Euri Azidoak, ondorioak...), 413
Aziditatea
  prezipitazioak, maila globalean, 417
Azido nitrikoa
  erkaketa azido sulfurikoarekin, 393
  erradiazioaren bortxaketa,449
  erreakzioak, 249
  formazio heterogeneoa, 391
    $NO_3$-aren hidrolisia, 391
    $N_2O_5$-aren erreakzioaren probabilitatea, 291
  Henry-ren konstante efektiboa, 374
  kontzentrazioak atmosferan, 165
Azido nitrosoa
  erreakzioak, 248
  formazio heterogeneoa, 242
  kontzentrazioak atmosferan, 165
Azido sulfurikoa
  aerosolen formazioa, 386
  erkaketa azido nitrikoarekin, 393
  formazioa, 372
Azilo erradikalak, 233

# B

Bakterioak, katalizatzaile gisan (*ikus* Erredox Prozesuak, bakterioak katalizatzaile gisa), 617
Banaketa
  Airea-aerosolak, 292
    Koefizientea, 292
      Junge-Pankow, 301
      Korrelazioa $p_i$-arekin, 292
  Airea-ura, 288
    Koefizientea, 289
  Generalizazioa sistema bifasikoetara, 294
  Koefizienteen aldakuntza tenperaturarekin, 311
  Lurzorua-ura, 294
    Metalen koefizienteak, 295
  Oktanol-ura
    Koefizientea, 295
      Korrelazioa disolbagarritasunarekin, 304
      Korrelazioak beste batzuekin, 296
  Ura-biota, 293
Baporizazioa, petrolioa, itsas sistemetan, 669
Barne-potentzial elektrikoa, 593
Batez besteko ibilbide askea, 320
Behelaino azidoak, 412
Bektoreek garraiatutako gaixotasunak, 468
Bero sorra, 26

Beroketa globala, 418
Gasen efektibitatea, 452
Hodeien eragina, 448
Potentzialak (*ikus* Erradiazioaren Bortxatzea), 452
Berotegi-efektua, 429
Aerosolak, 448
Gasak, parte hartzen dutenak, 431
Erradiazioaren bortxatzea, 450
Berotze globalaren potentzialak
Orokortasunak, 429
Mekanismoa, 429
Berotegi-gasak, 431
Emisioak, EB, 471
Espainia 1990-2003, 472
Erradiazioaren bortxatzea (*ikus* erradiazioaren bortxatzea), 452
Beroketa globalaren potentzialak (*ikus* erradiazioaren bortxatzea), 449
Emisioen murrizketa, 474
$CO_2$-arenak, 474
metanoarenak, 485
oxido nitrosoarenak, 485
Berotze globalaren potentzialak (*ikus* erradiazioren bortxatzea), 449
Berun tetraetiloa, 648
Berroxigenazio-koefizienteak, 641, 642
BET (isoterma), 301
Bibrazio aktiboak, 430
Bibrazioa (*ikus* modu normalak), 431
Bibrazio-frekuentzia, 220
Bide optikoa, 90
Bihurgailu katalitikoak, 106
Biltegia, espezieak (*ikus* suntsitze-formatze, zikloak), 508
halogenoak (*ikus* Halogenoak), 513
Biodegradazioa, petrolioa, itsas sistemetan, 670
Biokontzentrazioa, faktorea (*ikus* Biometaketa), 656
Biomagnifikazioa, 661
Biomasa
kantitatea, elikadura-katean, 659
sintesia (*ikus* fotosintesia), 602
Biomateria
eragina alkalinitatearen gainean, 613
oxidazioa, 617, 618
energia askearen aldakuntza, 618
Biometaketa, hurbilketa termodinamikoa, 662
Biometaketa, hurbilketa zinetikoa, 664
Biometaketa, 656
DDTarena, 677
definizioa, 657
erlazionatutako magnitudeak, 657
biokontzentrazio-faktorea (BKF), 658
biometaketa-faktorea (BMF), 658

korrelazioa disolbagarritasunarekin, 663
neurketak, 666
ekologia-ikuspegia, 658
elikadura-katea (*ikus* Elikagaien-katea), 658
maila trofikoa, 659
piramide ekologikoa, 659
hurbilketa zinetikoa, 664
konpartimentuen eredua, 546
mintzen gurutze-prozesuak, 548
hurbilketa termodinamikoa, 662
BKF-disolbagarritasuna korrelazioa, 663
metalen anplifikazio biologikoa, 651
unitateak, 658
Biometaketa-unitateak, 657
Biometaketaren ekologia-ikuspegia (*ikus* biometaketa), 658
Biomugatzaileak, elementuak (*ikus* fotosintesia), 613
Biota, material erradioaktiboen eragina, 693
Bitsa, itsasokoa, 56
Bizitza-denbora
Aerosolak (*ikus* aerosolak, egonaldi-denborak, atmosferan), 328
Batez bestea, 179
Substantzia organikoak, troposferan, 179
Gasak, hodeien barnealdean, 288
Itzulezina, gasak hodeien pean, 345
Substantzia organikoak, troposferan, 179
BPC
korrelazioak, banaketa-koefizienteekin, 298, 299
disolbagarritasunarekin, 304
Bortizeak, poloen gainean, 525
Bromoa estratosferan, 515
kontzentrazioa, 520
Bromo-leherketa, 543
Brewer (*ikus* Estratosferako Kimika, interakzioa), 522
Brewer-Dobson zirkulazioa (*ikus* Estratosferako kimika, interakzioa), 521

# C

C3 zikloa, 607
C4 zikloa, 608
CFCak (*ikus* klorofluorokarbonoak), 445
Chapuis bandak, 158
ClO-a, korrelazioa $O_3$-ekin, estratosferan, 530
$ClO_2$-a, 645
$CO_2$-a (*ikus* karbono dioxidoa), 432
CO-a (*ikus* karbono monoxidoa), 53
Criegee birradikalak, 207
Erradikal eszitatuen deskonposizio-kanalak, 207
Erreakzioak oxidatzaileekin, 209
Coriolis

Indarra, 31
Parametroa, 32
Coriolis-en indarraren ondorioak, 33
Alisioak, 34
Geostrofikoak, 33
Haizeak, 31
Sistema, zirkulazio orokorra, 30
Zona, konbergentzia intertropikala, 34
Cunningham (*ikus* Stokes-Cunningham faktorea), 320
Curioa, 125
C–halogeno loturak, energiak, 518

# D

Davies, hurbilketa (*ikus* ioiak, aktibitate-faktoreak), 580
DDT
Biometaketa, 677
Presentzia konpartimentuetan, 305
Debye-Huckel, hurbilketa (*ikus* ioiak, aktibitate-faktoreak), 580
Desnitrifikazioa, estratosferako airea, 529
Detritiboroak, 659
Dietilhidroxilamina, 257
Dinitrogeno oxidoa, 442
Absortzioa, IR, 431
Emisioak, 444
Murrizketak, 485
Iturriak, 444
Kontzentrazioa atmosferan, 442
Aldakuntza altuerarekin, 443
Dinitrogeno pentoxidoa
Abiadura-konstanteak, 246
Formazio-orekak, 247
Fotolisia, 246
Dioxinak, 678
Efektuak, 678, 679
Toxizitate baliokidea, 679
Nazioarteko faktoreak, 679
Dispertsioa
Absortzioaren masa-koefizientea, 96
Debye, 93
Elastikoa, 92
Erradiazioarena, 90
Estintzioaren efizientzia-faktorea, 95
Estintzioaren masa-koefizientea, 96
Estintzio-koefizienteak, 69
Fase-funtzioa, 94
Inelastikoa, 92
Kuasi-elastikoa, 92
Mie, 93

Asimetria-parametroa, 94
Atzeranzko dispertsioaren parametroa, 73
Rayleigh dispertsioa, 92
Petrolioa, itsas sistemetan, 670
Dobson unitateak, 501
Dolomita, 592
Dosi hilgarriak, metalak, 648
Hidrolisia, 246
Erreakzio-probabilitatea, gainazal akuosoen gainean, 391

# E

Efektu foretikoak, 341
Efektu isotopikoa, 220
Egitura-aktibitate erlazioak, 182
Egoera-ekuazioa, atmosferarena, 40
Egokitze-koefizientea (*ikus* erreakzio heterogeneoak), 358
Egonaldi-denborak
Eskala espazialak, 399
Metalena, gizakietan, 648
Urarena, hidrosferan, 560
Eguzki-fluxua, 25
Eguzki-konstantea, 24
Eguzkiko erradiazioa, 25
Fluxu aktinikoa, 24, 146
Intentsitatea troposferan, 147
Eguzki-argia (*ikus* eguzki-erradiazioa), 25
Einstein-Smoluchowski ekuazioa, 406
Einstein (*ikus* Stokes-Einstein legea), 321
Einstein (unitatea), 140
Ekologikoa, biometaketaren ikuspegia (*ikus* biometaketa), 658
Ekologikoa, piramidea, 659
Elektrodo-potentziala, 596
Elementu biomugatzaileak (*ikus* fotosintesia), 613
Elementu esentzialak fotosintesian (*ikus* fotosintesia), 603
Elikagaien katea, 658
Biomagnifikazioa, 660
Biomasa-kantitatea, 659
Detritiboroak, 569
Kateen arteko interakzioak, 659
Kontzentrazioa, 661
Metalak, 661
Emisio-faktoreak, 58
$NH_3$-arenak, 71
$SO_2$-arenak, 58
Emisioak
Antropogenikoak, 57
Emisio-faktoreak, 58
Iturri antropogenikoak EBean, 58

Totala, 55
Emisioak
Inbentario ofizialak, 59
Muga-balioak, 103
Emultsifikazioa, petrolioa, itsas sistemetan, 670
Energia potentzialaren kurba, 220
$O_2$-arena, 155
Energia-balantzea, 23
atmosferan, 27, 28
gainazalean (aldaketa latitudearekin), 28
Lurrean, 23, 27, 28
Energia-diagrama, 141
Energia-egoerak
Notazio enumeratiboa, 154
Notazioa, 154
Energiaren iturri alternatiboak, 487
Biomasa , 488
Iturriak, 488
Kontribuzioa, kontsumo energetikoan, 490
Prozesuak, 488
Metodo biokimikoak, 489
Metodo termokimikoak, 489
Produktu energetikoak, 489
Eguzki-energia, 489
Hidrogenoa,489
Lorpen-metodoak, 489
Epilimnion, 685
Episodioak
atmosferaren kutsapenak, 273
merkurioak eragindako pozoiketak, 653
Eraikin gaixoa (sindromea), 114
Erlazioa, ikuzketa-, 3347
Erradiantziak eta kontrastea, 98
Erradiazioa, 124
Bortxatzea (*ikus* erradiazioaren bortxatzea), 449
Ondorio biologikoak, 125, 694
Propietateak, 125
Unitateak, 125
Dosi baliokidea, 125
Q faktorea, 125
Erradiazioa, UV
Akzio-espektroak, 546
Anplifikazio-faktoreak (EAF), 547
Erantzun biologikoak, 548
Esposizioa, 546
Korrelazioa, [$O_3$]-arekin, 548
Leihoa, 517
Erradiazioaren bortxatzea, 449
Azido nitrikoarena, 456

Berotegi-efektua duten gasena, 452
Berotze globalaren potentzialak, 449
Negutegi-gasena, 452
Eragin ez-zuzenak, 456
Aerosolenak, 458
Berrelikadura-mekanismoak, 458
Klima-sistemaren batez beste globala, 459
Milankovich, 473, 492
HSMarena, 456
IR espektroak, ebaluatzeko, 456
Iragarpenak, 460
Milankovitx, 473
Erradikal primarioak, 161
Iturri fotolitikoak, 161
Erradioaktibitatea
Aktibitatea, 126
Desintegrazio-prozesuak, 124
Intentsitatea, 126
Naturala, 123
Sistema akuatikoetan (*ikus* sistema akuatikoak, material erradioaktiboak), 688
Erradioaktibitate-unitateak, 125
Erradioaktiboak, materialak (*ikus* sistema akuatikoak, material erradioaktiboak), 688
Erradioisotopoak
Batez besteko bizitza-denborak, 127
Perilosak gizakiarentzat, 127
Erreakzio-abiadura (normalizatua), 362,
Denbora karakteristikoak, 363
Erreakzio fotoindependenteak fotosintesian, 607
Erreakzio Heterogeneoak, 355
Aerosolen gainean
itsas gatzezkoak, 365
izotzezkoak, 365
karbonazeoak, 365
Disolbatze-abiadura (normalizatua), 361
Denbora karakteristikoak, 363
Erreakzio-probabilitatea (koefizienteak)
Cl-aren aktibazio-prozesuak, EHPen gainean, 528
$N_2O_5$-arenak, gainazal akuosoen gainean, 391
Nitrogenoaren konposatuak gatzaren gainean, 365
Erresistentzien modeloak, 357
Estratosferako hodei polarren gainean, 528
Beste batzuk, 529
Cl-aren aktibazioa, 528
Erreakzioaren probabilitatea, 528
Fotokimikoak, sistema akuatikoetan, 626
Garrantzitsuak troposferan, 364
Harrapaketa-koefizientea, 358
Azido nitrikoaren formazioa (*ikus* $NO_2$), 389
Denbora karakterisitikoak, 363

Gas batena, aerosol batek egina, 358
$SO_2$-aren oxidazioarena (*ikus* sufre dioxidoa), 375
Masa-egokitzearen koefizientea, 358
Erredox orekak, 593
Erredox prozesuak, 597
Arnasketa aerobikoa, 619
Bakterioak katalizatzaile gisa, 617
Hartzidura, 619
Oxidazio anaerobikoak, 619
pε-pH diagramak, 601
Domeinuak sistema akuatikoetan, 601
Pourbaix diagramak, 601
Prozesu esanguratsuan sistema akuatikoetan, 599
Erredox (*ikus* erredox orekak eta erredox prozesuak), 593, 597
Erregaiak, H/C erlazioa, 475
Erresistentzia, 316
Aerodinamikoa, 316
balioak, 319
Estomena, 318
Gainazalenak, 318
balioak, 319
Kuasi-laminarra, 317
Mesofilikoa, 318
Erresistentziak (*ikus* modeloak), 317
Eskala espazialak eta egonaldi-denborak, 399
Eskala-altuera (eskala-faktorea), 19
Eskala-faktorea (eskala-altuera), 19
Espektroa, absortziozkoa
aldehidoena, 232
IR
$CO_2$-arena, 432
erradiazioaren bortxatzearen ebaluazioan, 456
klorofluorokarbonoak, 432
metanoarena, 437
urarena, 432
klorofilena, 604
$NO_2$-aren, 161
$O_2$-arena, 155
$O_3$-arena, 159
zetonena, 232
Espektroak, akzio- (*ikus* erradiazioa, UV, akzio-espektroak), 546
Esposizioa, UV erradiaziora (*ikus* erradiazioa, UV, esposizioa), 546
Estintzio-koefizienteak, 90
Absortzioaren masa-koefizientea, 95
Estomak, 317
Erresistentzien balioak, 319
Estratifikazioa, tenperaturenak (*ikus* sistema akuatikoak, tenperaturak), 570
Estratosfera
Airearen desnitrifikazioa, 529

Bromoa (*ikus* bromoa, estratosferan), 515
Fluoroa (*ikus* fluoroa estratosferan), 518
Iodoa (*ikus* iodoa estratosferan) , 518
Kloroa (*ikus* kloroa, estratosferan), 514
Korrelazioa ClO-aren eta $O_3$-aren artean, Antartikan, 530
Estratosferako ozonoaren suntsitze-zikloak (*ikus* suntsitze-formatzea, zikloak), 508
Estratosferaren Kimika
Interakzioa Troposferaren Kimikarekin , 521
Brewer-Dobson Zirkulazioa, 522
Denboaren eskala, 522
Estratosferako airearen intrusioa, 523
Gainazal isentropikoak, 523
Garraio adiabatikoa, 523
Materiaren fluxu netoa, 523
Prozesu kimikoak, 524
Etekin kuantikoa, 140
Eterrak (*ikus* Troposferako erreakzioak, konposatu organiko oxigenatuak), 229
Euri azidoen ondorio ekologikoak (*ikus* euri azidoak, ondorioak ekologikoan), 413
Euri azidoak, 210, 355
Garraio-modeloak, 412
Jalkitzeak, 397
Ondorioak ekologian, 413
Egituren korrosioa, 414
Fitotoxizitate ez-zuzena, 413
Fitotoxizitate zuzena, 413
Korrosioa, ornamentazio-lanetan, 414
Lakuen azidifikazioa, 413
Ondorioak animalietan eta gizakian, 415
Prezipitazioen aziditatea, maila globalean, 417
Euri-tantak
Espezie presenteak, 565
Interakzioa atmosferarekin, 565
Eufotikoa, zona, 611
Euler-en ekuazioa, atmosferaren difusiorako, 408
Eutrofizazioaren efektu kimiko-biologikoak, 632
Eutrofizazioa, 630
Kulturala, 631
Ondorio kimiko-biologikoak, 633
Sedimentuen eraginak, 633
Sistema akuatikoen zahartzea, 634
Zama kritikoa, 635
soberak, EBean, 636

# F

Faseen arteko orekak
Oreka-baldintzak, 285
Fugazitateen funtzioz, 288
Orokortasunak, 285

Ferredoxina, 607
Fick-en legeak, 360
Fikobilisoma, 610
    Sekzioa, 610
    Energia-transferentzia, 610
Fikoeritrina, 610
Fikoziana, 610
Fitoplankton, hazkunde-abiadura, 611
Fitotoxizitate ez-zuzena (*ikus* euri azidoak, ondorioak ekologian), 413
Fitotoxizitate zuzena (*ikus* euri azidoak, ondorioak ekologian), 413
Fluoreszentzia, 144
Fluorra estratosferan, 518
Fluoruroa sistema akuatikoetan, 682
Fluxu adbektiboa (*ikus* adbekzioa), 405
Fluxu aktinikoa, 24, 146
    Aldakuntza aerosolen presentzian, 150
    Aldakuntza albedoarekin, 146
    Aldakuntza altitudearekin, 149
    Aldakuntza egunaren orduarekin eta urtaroarekin, 148
    Aldakuntza eguzki-angeluarekin, 148
Fluxu turbulentua (*ikus* turbulentzia), 405
Foretikoak (*ikus* efektu foretikoak), 341
Forma toxikoak (merkurioarenak), 653
Fosforeszentzia, 144
Fosforilazioa, erreakzioa, 605
Fotikoa, zona, 611
Fotoerreaktiboak (*ikus* sistema akuatikoak, prozesu fotokimikoak), 622
Fotoerreakzioa (*ikus* sistema akuatikoak, prozesu fotokimikoak), 622
Fotokimika
    Abiadura-konstantea, 153
    Erreakzio-abiadura,151
    Etekin kuantikoa, 140
    Legeak, 139
    Oinarriak, 138
    Sekuentzia, 141

    Teknikak
        Flash-espektroskopia, 145
        Flash-fotolisia, 145
        Fotoien kontaketa, denborarekin korrel., 145
        Laser-fotolisia, 145
Fotolisia
    Espezie aktiboak, kloroa, 528
    Konposatu organikoak, uretan (*ikus* sistema akuatikoak, prozesu fotokimikoak), 622
Fotooxidazioa
    petrolioarena, itsas sistemetan, 671
    toluenoarena (produktuak), 223
Fotosintesia, 602
    C3 zikloa, 607

C4 zikloa, 608
Elektroi-transferentzia, 606
Elementu esentzialak, 603
Biomugatzaileak, 613
N eta P, 613
Algen loratzea, 615
N/P erlazioa, 614
Balioak hondar-uretan, 638
Energiaren transferentzia, 610
Erreakzio fotoindependenteak, 607
Fikobilisoma, 610
Fitoplanktona, hazkunde-abiadura, 611
Fosforilazioa, erreakzioa, 605
Intentsitate luminosoa, 611
Izaera estazionala, 616
Pigmentuak, 605
Alofikozianina, 610
Fikoeritrina, 610
Fikozianina, 610
Energia-etekina, 609
Rubisco, 607
Sistema fotosintetikoak, 605
Z eskema, 559, 605
Sekzioa, 610
Fotofosforilazio-erreakzioa, 607
Fototrofoak, organismo, 609
Fragmentazioa, presioaren dependentea, 212
Fragmentazioa, presioaren independentea, 212
Franck-Condon printzipioa, 142
Freonak
Espektro elektronikoak, 517
Lotura-energiak, 516
Fugazitatea, 286
Erlazioa, potentzial kimikoarekin, 286

# G

Gainazal isentropikoak, 523
Gainazaleko kontzentrazioa (*ikus* nukleazioa, aldakuntza), 338
Garraioa
Adiabatikoa, troposfera-estratosfera (*ikus* Estratosferako Kimika, interakzioa), 521
Distantzia luzeetara, 416
CLRTAP, hitzarmena, 417
Modeloak (*ikus* modeloak, garraioa), 398
Turbulentua (*ikus* turbulentzia), 405
Gasak sistema akuatikoetan (*ikus* sistema akuatikoak, gasak), 572
Gatza, itsas
Gainazalaren gaineko prozesuak, 364, 365
Geosfera, 10

Konposizioa eta dentsitatea, 11
Gizakia (*ikus* euri azidoak, ondorioak), 415
Gorputz beltza (erradiazioa), 23
Gradiente adiabatikoa, aire hezea, 41
Gradiente adiabatikoa, aire lehorra, 37
Gradiente bertikala, tenperatura, 38
Gray unitatea, 125
rad unitatearekin erlazioa, 125
Gurutze-sekzioa, absortzioa, 151

# H

Haizeak, 30
Alisioak, 34
Konbergentzia Intertropikala, Zona, 34
Zirkulazio Orokorraren Sistema, 33
Halogenoak
Espezie aktiboak eta biltegiak, 513
Halokarbonoak, 444
Berotegi-efektua, 447
Ekoizpena EBean, 540
Kontzentrazio globalak troposferan, 540
Kontzentrazioak atmosferan, 519
Kontzentrazioak ipar hemisferioan, 446
Halonak, 446
Nomenklatura, 446
HAP (*ikus* troposferako erreakzioak), 226
Oktanol-ura banaketa, 295
Korrelazioa disolbagarritasunarekin, 304
Sistema akuatikoetan, 670
Harrapaketa-koefizientea (*ikus* erreakzio heterogeneoak, harrapaketa-koefizientea), 358
Hartley bandak, 158
Hartzidura, 619
Hazkunde-abiadura, fitoplanktona, 611
Henry-ren konstantea, 289
Atmosferako zenbait espezierenak, 290
Efektiboa, 374
Henry-ren legea, 289
Konstanteak, 290
Herzberg banda 156
Heterotrofoak, 603
Hezetasuna, atmosferan, 29
Hezetasun absolutua, 29
Hezetasun erlatiboa, 29
Ihintz-puntua, 20
Hidrazinak (*ikus* troposferako erreakzioak, nitrogenoaren konposatu organikoak), 255
Hidrofluorokarbonoak, 446
Kontzentrazioak troposferan, 446
Nomenklatura, 446

Hidrogeno sulfuroa, sistema akuatikoetan, 685
Hidrokarburo aromatikoak (*ikus* troposferako erreakzioak), 216
Hidroklorofluorokarbonoak, 445
  Kontzentrazioak troposferan, 446
  Nomenklatura, 446
Hidrosfera, 13
  Kimika, 557
  Ura, egonaldi-denborak, 560
Hidrosferaren Kimika, 557
Hipolimniona, 571
Hirugarren gorputza, 171
Hodeiak
  Berotze globalaren gaineko eragina, 448, 458
  Polarrak, Estratosferakoak (EHP), 524
    Konposizioa, 525
    Motak, 526
    Propietateak, 525
Hondar-urak
  balioak, N-a eta P-a, 638
  balioak, OEB, 638, 639
  balioak, OEK, 638
Hondarrak. oxigenoa eskatzen dutenak, 636
$HO_2$ erradikala, 167
  Abiadura-konstanteak, 170
  Formazioa
    Formaldehidoaren fotolisia, 167
    Beste iturri batzuk, 168
  Kontzentrazioa troposferan, 168
HSM (hidrokarburoak salbu metano)
  Erradiazioaren bortxatzea, 456
Huggins bandak, 158
Hund-en araua, 154
H/C erlazioa erregaietan, 475

# I

Ihintz-puntua, 30
Ikuzte-erlazioa, 347
  Balioak elurretan, 348
  Kontaminatzaileen balioak, 348
Ikuseremua, 98
  Erradiantzia eta kontrastea, 98
  Estandarra, 99
  Sakonera optikoa, aerosolak, 100
Ikuzketa (*ikus* erlazioa), 347
Inbertsioa, tenperatura
  Atmosferan
    Inbertsioa, irradiazioz, 43
    Inbertsioa, topografiaren kausaz, 44

Inbertsio-geruza, 39
Itsas inbertsioa (frontala), 44
Subsidentzia-inbertsioa, 43
Egoera-kurbaren eragina, 43
Sistema akuatikoetan (*ikus* sistema akuatikoak, tenperatura), 570
Indar elektroeragilea, 595
Indar-konstantea, 221
Ingurumenaren Kimika, 10
Dinamika, 398
Ingurumen-konpartimentuak
DDT-aren presentzia, 305
Egonaldi-denborak, 312
Kontaminatzaileen banaketa, 307
Transferentziak, 283
Inpaktu inertzialaren ondorioak, 341
Intentsitate luminosoa, sistema akuatikoetan (*ikus* sistema akuatikoak), 611
Intrusioa, estratosferako airea, 523
Iodoa estratosferan, 518
Ioiak
aktibitate-faktoreak, 580
Davies hurbilketa, 581
Debye-Huckel hurbilketa, 581
Sistema akuatikoetan (*ikus* sistema akuatikoak, ioiak), 565
Ionosfera, 22
Azpigeruzak, 22
IR
Absortzioaren baldintzak, 429
Espaziora emitituriko intentsitatea, 449
Lurraren gainazalak emitituriko intentsitatea, 449
Isentropikoak, gainazalak, 523
Isoprenoa, 70
Izakiak
Aerosolak, 394
Autotrofoak, 603, 658
Detritiboroak, 659
Fototrofoak, 603, 658
Heterotrofoak, 603, 658

# J

Jablonski diagrama, 142
Jalkitzea
Azidoena, 397
hezea, 283, 330
espezie gaseosoenak, 342
partikulenak, 338
prozesu parte-hartzaileak, 330
lehorra, 283
gasena, 313

abiadurak
erlazioa gainazalarekin, 315
$HNO_3$-arena, 316
$O_3$-arena, 316
zenbait kontaminatzaileenak, 316
erresistentzien ereduak, 316, 317
partikulena, 319
Jalkitze-abiadura
Aldakuntza dentsitatearekin, 320
Aldakuntza partikularen tamainarekin, 322
Aldakuntza zimurtasunarekin, 323
Jalkitzea, petrolioa, itsas sistemetan, 670
Junge (ekuazioa), 301
Junge-Pankow (koefizientea), 301

# K

Karboniloa (*ikus* Troposferako Erreakzioak, konposatu organiko oxigenatuak), 229
Karbono dioxidoa, 432
Absortzioa, IR, 432
Disoluzioa ozeanoetan, 433
Fase-diagrama, itsasoko uretan, 480
Kontzentrazio efektiboa, 451
Kontzentrazioa troposferan, 433
Emisio antropogenikoak, 433, 434
Kontribuzioa, karbonoaren zikloan,434
Nekazal jarduerak, 435
Per capita, hainbat naziotan, 435
Murrizketa, 474
Erregaien tratamendua, 391
Harrapaketa-prozesuak, 479
Bahiketa, ozeanoetan, 479
Fertilizazioa, 483
Kontsumitutako energia, 483
Metatzea, depositu naturaletan, 478
Sorkuntza elektrikoaren sistemak, 475
Erregaien tratamendua, 391
Orekak (*ikus* sistema akuatikoak,gasak, $CO_2$), 573
Karbono monoxidoa, 53, 60
Bizitza-denbora, troposferan, 63
Kontzentrazioaren aldakuntza, atmosferan, 63
Emisioak
Antropogenikoak, 61
Iturri naturalak, 61
Totala, 55
Formazio-prozesuak, 60
Karbono organikoa, disolbatua (*ikus* Sistema Akuatikoak, karbono organikoa), 569
Karga kritikoak
Aziditatearena, 419

Soberakinak, 419
Europako herrialdeetan, 420
Funtzioa, 420
N-aren maximoa, 420
N-aren minimoa, 420
S-aren maximoa, 420
Eutrofizazioarena, 635
Soberakinak EBean, 635
Kate zinetikoaren luzera (*ikus* suntsitze-formatzea, zikloak), 513
Kate-erreakzioak (*ikus* suntsitze-formatzea, zikloak), 513
Klima, aldaketa, 425
Ebaluazioa, jostailu-eredu batekin, 453
Iragarpenak, 460
Emisioetan, 465
Bektoreek garraiatutako gaixotasunetan, 468
Bortxatze erradiatiboan
Tenperaturan eta kliman, 460
Klima antartikako neguan, 524, 533
Kloraminak, 645
Klorizitatea (*ikus* sistema akuatikoak, salinitatea), 568
Kloro dioxidoa, 645
Kloroa,
Aktibazioa (*ikus* erreakzio heterogeneoak, Cl-aren aktibazio-prozesuak EHPen gainean), 528
Baliokidea, 540
Banaketa estratosferan, 514
Fotolisia, espezie aktiboak, 527
Kontzentrazio totala, estratosferan, 518
Uraren purifikazioa, 644
Klorofila, 603
Egitura, 604
Espektro elektronikoak, 604
Klorofluorokarbonoak
Absortzioa, IR, 432
Lotura-energiak, 515
Espektro elektronikoak, 517
Kontrabandoa, 539
Kontzentrazioa, troposferan, 445, 446
Nomenklatura, 446
Kloroplastoak, 605
Koagulazioa, partikulak (*ikus* aerosolak, koagulazioa), 324
Koefizientea, estintzioa, 96
Koefizientea, estintzio molarra, 151
Koefiziente zinetikoak, troposferako erreakzioak
aerosolen eragina, 235
alkanoak, 181
egitura-aktibitate erlazioak, 182
alkenoak, ozonoarekin, 206
hidroxilo erradikalekin, 196,197

nitrato erradikalekin, 202, 203
alkilo erradikalak, 184
alkilperoxilo erradikalak
NO-arekin, 186
konbinazio bimolekularrak, 187
alkinoak. hidroxilo erradikalekin, 215
alkoxilo erradikalak
deskonposizioak, 192
isomerizazioak, 191
nitrogenoaren oxidoekin, 193
oxigenoarekin, 190
Criegee erradikal eszitatuak, 208
konposatu organiko oxigenatuak,
hidroxilo erradikalekin, 230
nitrato erradikalekin, 231
hidrokarburo aromatikoak
hidroxilo erradikalekin, 217
nitrogeno dioxidoa, 244
nitrogenoaren oxiazidoak, 249
oxido nitrikoa, 2.41
KOI (Konposatu Organiko Iraunkorrak), 53
Banaketa aerosol-aire, 206
Hitzarmena, haien kontra, 680
KOL (Konposatu Organiko Lurrunkorrak), 70
Arbola, 72
Definizioak, 70
Degradazio-prozesuak, troposferan, 260
Emisioak
Iturri naturalak, 71
Totala, 55
KOLSM (Konposatu Organiko Lurrunkorrak, Salbu Metano), 53, 70
Bizitza-denborak atmosferan, 74
Distribuzioa atmosferan, 74
Emisioak
Antropogenikoak, nazio industr., 73
Iturriak, EBean, 73
Ingurumeneko kontzentrazio ohikoak, 75
Konbergentzia intertropikala (zona), 34, 167
Konposatu organiko oxigenatuak (*ikus* troposferako erreakzioak), 229
Kontaminatzaileak
Biometaketa (*ikus* biometaketa), 658
Definizioa, 48
Dispertsioa, 100
Molekularra, 100
Emisioak (primarioak), 55
Erradioaktiboak, 123
Kontzentrazioaren unitateak, 50
Organikoak
Fotolisi-konstanteak (*ikus* sistema akuatikoak, prozesu fotokimikoak), 622

Etekin kuantikoak (*ikus* sistema akuatikoak, prozesu fotokimikoak), 622
Primarioak eta sekundarioak, 52
Sistema akuatikoetan (*ikus* sistema akuatikoak), 629
Kontaminatzaileen kontzentrazio-unitateak, 50
Kontaminazio fotokimikoa, 273
erkaketa kontaminazio sulfurosoarekin, 276
Kontaminazio termikoa, sistema akuatikoetan, 685
Algen loratzea, 614
Efektu biologikoak, 686
Efektuak magnitude fisiko-kimikoen gainean, 685
Efluente beroen ustiapena, 687
Kontaminazioa
barne-espazioetan, 108
aerosolak, 115
eraginak osasunaren gainean, 121
eraikin gaixoaren sindromea, 114
KOLSMen kontzentrazioa eta iturriak, 111
trafikoak duen eragina, 118
PTMek eraginakoa (platinoaren taldeko metalak), 106
Kontrastea, 98
Kontraste naturala, 98
Korrosioa, arte-lanak (*ikus* euri azidoak, ondorioak), 414
Korrosioa, egiturak (*ikus* euri azidoak, ondorioak), 414
Kuantuen bidezko aktibazioaren printzipioa, 139
Kyoto, protokoloa (*ikus* protokoloa, Kyoto), 469

# L

Lambert-Beer legea, 90, 151
Langmuir , isoterma, 301
Laugarren fasea (*ikus* Atmosferaren kimika), 356
Leighton-en erlazioa, 239
Leihoa, UV erradiazioa, 517
Lumineszentzia, 143
Lurrazala, 11
Interakzioa lurrazal-mantua,12
Konposizioa, 13

# M

Maila trofikoa, 659
Mantua, 11
Masa-egokitzea, koefizientea, 360

Masa-egokitzearen koefizientea (*ikus* erreakzio heterogeneoak), 358
Material erradioaktiboak sistema akuatikoetan, 688
Efektuak biotaren gainean, 689
Erradioaktibitatea edateko uretan, 694
Erradioaktibitatearen maila maximoak edateko uretan, 694

Erradioisotopoak sistema akuatikoetan, 693
Material kontserbatiboak (*ikus* sistema akuatikoak, materialak), 569
Matxinsalto efektua, 311
Merkurioa, 652
Episodioak Artikoan, 545
Pozoiketa, 655
Episodioak, 655
Forma toxikoak, 655
Metilazioa, 654
Zikloa, 654
Merkurioaren zikloa, 654
Mesosfera, 18
Mesopausa, 18
Metalak, 647
Anplifikazio biologikoa, 651
Dosi hilgarriak, 648
Egonaldi-denborak, 648
Elikadura-kateetan, 661
Iturri industrialak, 648
Maila, elikadura-kateetan, 661
Metalen mailak elikadura-kateetan, 661
Metalimniona, 571
Metahemoglobunemia, 683
Metanoa, 437
Absortzio-espektroa, IR, 431
Emisioak, 439
Murrizketak, 485
Hustubideak, 439
Kontzentrazioa atmosferan, 438
Aldakuntza altuerarekin, 440
Aldakuntza estazionalak, 440
Metilazioa, merkurioarena, 654
Metilkobalamina, 653
Metilmerkurio, 653
Metilmerkurioliasa, 653
Milankovitx (*ikus* erradiazioaren bortxatzea), 473
Mintzak, zeharkatze-prozesuak, 666
Mintzen zeharkatze-prozesuak, 666
Modeloak
Erresistentziak
Erreakzio heterogeneoetan, 317
Jalkitze-prozesuetan, 317
Garraioa , 398
1D, 401
3D, 407
dimentsionalitatearen araberakoa, 401
eskalak, 399
Eulertarrak, 399
euri azidoena, 412

Kutxa, 401
$SO_2$-aren aldakuntza denborarekiko, 403
kimiko-atmosferikoa, 410
Lagrangearrak, 399
orokortasunak, 398
sinpleak, 401
turbulentua, 405
Jostailuzkoa, klimaren ebaluaziorako, 453
Konpartimentuak, biometaketarako, 664
Kutxa, [$O_2$]-aren aldaketa sistema akuatikoetan, 640
Modu normalak, bibraziokoak, 431
Molozonidoa, 205
Monoterpenoak, 70
Montreal, protokoloa (*ikus* protokoloa, Montrealekoa), 520

# N

N eta P, elementu mugatzaileak (*ikus* fotosintesia), 613
NADPH, 603
Nahaste-denbora
eta eskala espaziala, 400
interhemisferikoa, 400
intrahemisferikoa, 400
Muga-geruzan, 400
Nahaste-erlazioak, 50
aldakuntza altuerarekin, 102
Nahaste-geruza (*ikus* Sistema Akuatikoak, tenperatura), 570
Negua Antartikan, klima, 524
Negua Artikoan, tenperaturak, 534
$NH_2$ erradikalak
Bizitza-denbora atmosferan, 252
Nitraminak (*ikus* troposferako erreakzioak, nitrogenoaren konposatu organikoak), 253
Nitratoa
Erradikala (*ikus* $NO_3$ erradikala), 169
Sistema akuatikoetan, 682
Metahemoglobunemia, 683
Nitrogenoaren konposatu ezorganikoak (*ikus* erreakzioak troposferan), 236
Nitrogenoaren konposatu organikoak (*ikus* erreakzioak troposferan), 253
Nitrogenoaren oxidoak, 54, 64
Kontzentrazioa atmosferan, 66, 67
Emisioak
Iturri antropogenikoak EBean, 66
Iturri naturalak, 65
Totala, 55
Formazioa (prozesuak), 64
Egonaldi-denbora, atmosferan, 66
Nitrosaminak (*ikus* troposferako erreakzioak, nitrogenoaren konposatu organikoak), 257
$NO_2$
Absortzio-espektroa, 161

Erreakzio heterogeneoak, 391
Formazioa, fase gaseosoan, 390
Fotolisia, 161
Etekin kuantikoak, 161
Oxidazioa, azido nitrikoa emateko, 389
Hainbat prozesuen kontribuzioa, 392
$NO_3$ erradikala, 169
Abiadura-konstanteak, 170
Formazio- eta fotolisi-erreakzioak, 169
Hidrolisia, 391
Kontzentrazioa atmosferan, 169
$NO_x$, iturriak estratosferan, 512
$N_2O$ (*ikus* dinitrogeno oxidoa), 442
$N_2O_5$ (*ikus* dinitrogeno pentoxidoa), 246
Nukleazioa, 331
Abiadura, 331
Aldakuntza, gainazaleko kontzentrazioarekin, 336
Aldakuntza, saturazio-graduarekin, 335
Atmosferan, parte hartzen duten espezieak, 338
Teoria klasikoa, 331
Nukleoa (Lurra), 11
Nukleoak, hodeien kondentsazioan, 338

# O

O (oxigeno-atomoak)
Atalase-balioak lortzeko, $NO_2$-tik abiatuta, 161
Atalase-balioak lortzeko, $O_2$-tik abiatuta, 157
Atalase-balioak lortzeko, $O_3$-tik abiatuta, 159
Energia, 157
$O(^1D)$
Etekin kuantikoak, formazioan, 161
$O_2$
Absortzio-espektroa, 155
Banda atmosferikoak, 154
Energia potentzialaren kurbak, 155
Fotokimika, 156
Herzberg banda, 156
Konfigurazio elektronikoa, 154
Schumann-Runge banda, 155
Sistema akuatikoetan (*ikus* sistema akuatikoak, gasak), 573
$O_3$ (*ikus* ozonoa)
OEB (*ikus* Oxigenoaren Eskaera Biologikoa), 637
OEK (*ikus* oxigenoaren eskari kimikoa), 637
OH erradikala, 162
Azido nitrosoaren eta nitrikoaren fotolisia, 163
Formazioa
Iturri desberdinen garrantzia, 164
Ozonoaren fotolisia, 163

Ur oxigenatuaren fotolisia, 163
Kontzentrazioa atmosferan, 167
Operadorea
adbekzioa (*ikus* adbekzioa)405
Turbulentzia (*ikus* turbulentzia), 405
Oreka-konstantea, 373
Mistoa, 580
Oxiazidoak, nitrogenoarenak (*ikus* troposferako erreakzioak), 247
Oxidazio anaerobikoak, 619
Energia askearen aldakuntza, 618
Oxigenoa
Eskaera biologikoa (OEB) (*ikus* eskaera biologikoa, oxigenoa), 637
Eskaera kimikoa (OEK) (*ikus* eskaera kimikoa, oxigenoa), 637
Ez-parea, 506
Hondarrak, oxigenoa eskatzen dutenak, 636
Oxigenoaren Eskaera Biologikoa (OEB), 637
Determinazio esperimentala, 637
Hondar-uretan, balioak , 638, 639
Kutxa-eredua, aldaketa [$O_2$], 640
Populazio baliokidea, 639
Oxigenoaren Eskaera Kimikoa (OEK), 637
Determinazio esperimentala, 637
Erkaketa OEBarekin, 637
Hondar uretan, balioak, 638
Ozeanoak
Nazioarteko urtea, 558
Ur-baliabideak, 561
Ozonidoak
Primarioak, 205
Sekundarioak, 209
Ozonoa
Abiadurak, jalkitze lehorra, 316
Artikoan, 533
Neguko galerak, 535
Troposferakoaren suntsiketa, 541
Zutabe-kontzentrazioa, 534
Absortzio-espektroa, 159
Balantzea, troposferan, 263
Chapuis bandak, 158
Desinfektatzailea,644
Eragina, 270
ekonomikoa, 271
landareen gainean, 271
uzten gainean, 271
atalase-balioak, 271
Erreaktibitate zinetikoa, 268
Erreaktibitate inkrementala, 268
erreaktibitate inkremental maximoaren balioak, 269
mekanismo-erreaktibitatea, 268

Esposizioa, 271
AOT40, 272
Atalase-balioak, 271
Estratosferakoa (*ikus* ozono-geruza), 501
Formazioa (*ikus* suntsitze-formatzea, ozonoa), 503
Fotolisia, 157
Hartley bandak, 158
Huggins bandak, 158
Ozonoa suntsitzeko potentziala (OSP), 535
Sortzeko ahalmena, ozono fotokimikoa (OSFA), 260, 267
Troposferan, 260
Zikloak (*ikus* suntsitze-formatzea, ozonoa), 503
Kontzentrazioa, troposferan, 265
Korrelazioa, UV erradiazioarekin, 548
Ozonoaren zuloa, Antartikan, 524
formazioa, 524, 525
kronologia, 533
Ozono-geruza, 501
Estratosferako ozonoaren bilakaera,502, 503
Gutxitzea, ondorioak, 546
Ondorio biologikoak, 549
Lodiera, 501
Ozono-geruzaren gutxipenaren ondorioak (*ikus* ozono-geruza, ondorioak), 549
Ozonoaren suntsitze-prozesuak (*ikus* suntsitze-formatzea, ozonoa), 503

# P

P eta N, elementu biomugatzaileak (*ikus* fotosintesia), 613
PAN (*ikus* Troposferako erreakzioak, nitrogenoaren konposatu organikoak), 253
Partikulak (*ikus* aerosolak)
Partikulen fluxua
Aldakuntza tamainarekin, 322
Patogenoak sistema akuatikoetan, 642
PBzN (*ikus* Troposferako erreakzioak, nitrogenoaren konposatu organikoak), 254
pe, 594
Erredox prozesu esanguratsuak, 599
N-aren espezieak, 601
pe-pH diagramak, 601
Pourbaix diagramak, 601
Domeinuak sistema akuatikoetan, 601
pe-pH diagramak (*ikus* erredox prozesuak), 601
pe-pH domeinuak sistema akuatikoetan (*ikus* erredox prozesuak eta sistema akuatikoak), 601
Permanganatoa, 646
Peroxiazil nitrato erradikalak, 242
Petrolio-isurketak, istripuak (*ikus* petrolioa), 668
Peroxiazilnitratoak (*ikus* Troposferako Erreakzioak, nitrogenoaren konposatu organikoak), 225
Pestizidak
Egokienaren aukera, 309
Oreka-prozesuak eta prozesu dinamikoak, 284

Zamaren aldakuntza hezetasunarekin, 307
Petrolioa, 667
Itsas sistemetan, 667
Degradazio-prozesuak, 669
Baporatzea, 669
Barrieatzea, 669
Biodegradazioa, 669
Dispertsioa, 670
Emultsifikazioa, 670
Fotooxidazioa, 671
Sedimentazioa, 670
Isurketak istripuetan, 668
Ondorioak ingurumenean, 671
Petrolioaren degradazio-prozesuak (*ikus* petrolioa), 669
pH-a
Uretan (*ikus* sistema akuatikoak, pH-a), 584
Eskalak, 584
Piramide ekologikoa, 659
Plastozianina, 607
Planck-en legea, 23
Platinoa
Bihurgailu katalitikoetan, 106
Groenlandiako izotzetan, 107
Toxizitatea, 649
Populazio baliokidea, OEBan, 639
Potentzial elektrokimikoa, 593
Potentzial galvaniarra, 595
Potentzial kimikoa
Erlazioa fugazitatearekin, 286
Gas erreal batena, 286
Gas ideal batena, 285
Osagai bakarreko sistemetan, 286
Sistema bifasikoetan, 287
Pourbaix diagramak (*ikus* erredox prozesuak), 601
Pozoiketa, merkurioak eragindakoa (*ikus* merkurioa, pozoiketa), 655
PPNa (*ikus* Troposferako erreakzioak, nitrogenoaren konposatu organikoak), 254
Produktu ezorganikoak sistema akuatikoetan, 681
Amoniakoa, 685
Fluoruroa, 682
Metahemoglobunemia, 683
Nitratoak, 682
Hidrogeno sulfuroa, 685
Salinitatea ur gezetako sistemetan, 683
Zianuroa, 681
Produktu organikoak sistema akuatikoetan, 673
Aromatiko polinuklearrak (HAP), 680
Bifenilo polikloratuak (PCB), 680
DDTa, biometaketa, 677
Dioxinak (*ikus* dioxinak), 678

Hitzarmena KOPen kontra, 680
Kontaminatzaile primarioak, 673
Kontaminatzaile sekundarioak, 673
Protokoloa, Kyoto, 469
Helburuak, EBa, 471
Protokoloa, Montreal, 520
Zuzenketak, 520
Prozesu fotokimikoak
Primarioak, 141
Barne-konbertsioa, 142
Gurutze-prozesuak, 143
Desaktibazioa, erreakzioen bidez, 144
Emisioa, 143
Eszitazioa, 143
Transferentzia, 143
Sekundarioak, 145
Erreakzio-abiadurak, 152
Sistema akuatikoetan (*ikus* sistema akuatikoak), 622
Prozesu heterogeneoak (*ikus* erreakzio heterogeneoak), 355
Prozesu uni- eta termolekularrak, 171
Zabalkunde-faktorea, 173
PTM (Platinoaren Taldeko Metalak), 106, 649

# Q

Q faktorea,125

# R

Radunitatea, 125
erlazioa gray unitatearekin, 125
Radona, 122, 123
Fluxua lurzoruaren eta atmosferaren artean, 129
Desintegrazio-prozesuak, 128
Kontzentrazioa atmosferan, 129
Kontzentrazioa barne-aldeetan, 129
Rem unitatea, 125
rad unitatearekin erlazioa, 125
Rubisco, 607

# S

Sakabanaketa, petrolioarena, itsas sistemetan, 669
Salinitatea ur gezetako sistemetan, 683
Saturazio-gradua, 333
Agregatuen tamaina kritikoa, aldaketa, 335
Nukleazioa, aldaketa, 334
Scavenging, 338
Gasak, 342

Elurrak, 350
Koefizienteak
Hodeien barnealdean, 347
Itzulezina, hodei pean, 345
Itzulgarria, hodei pean, 348
Partikulak, 338
Hodei pean, 338
Koefizienteak, 339
Aldakuntza tamainarekin, 341
Aldakuntza hidrometeoroaren intentsitatearekin, 342
Aldakuntza tantaren tamainarekin, 342
Schumann-Runge banda, 154
Sedimentuak
balioak, hondar uretan, 638
efektuak, 633
Sekuentzia fotokimikoa, 141
Sievert unitatea, 125
Sindromea, eraikin gaixoa, 114
Sistema akuatikoak
Aldakuntza, [$O_2$], kutxa-modeloan, 640
Bakterioak, katalizatzaile gisan, 617
Berroxigenazio-desoxigenazio prozesuak, 641
Berroxigenazio-koefizienteak, 642
erredox prozesu esanguratsuak, 599
Eutrofikoak, 630
Eutrofizazioa (*ikus* eutrofizazioa), 630
Gasak, 572
$CO_2$-a, 573, 574
$O_2$-a, 573, 574
Intentsitate luminosoa, 611
Ioiak, 565
Fluxuak, ur gezetatik itsas uretara, 566
Ibaietan, 588
Itsas uretan, 567
Ur gezetan, 567
Karbono organikoa, disolbatuta, 569
Kontaminazio termikoa (*ikus* kontaminazio termikoa), 685
Kontaminatzaileak, 629
Klasifikazioa, 630
Material kontserbatiboak, 569
Material erradioaktiboak (*ikus* material erradioaktiboak), 688
Metalak (*ikus* metalak)
Oligotrofikoak, 630, 633
Partikulak, 568
Konposizioa, 569
Tamainak, 569
Patogenoak, 642
pe-pH domeinuak, 601
Petrolioa (*ikus* petrolioa itsas sistemetan), 667

pH-a, 584
Produktu ezorganikoak (*ikus* produktu ezorganikoak), 681
Produktu organikoak (*ikus* produktu organikoak), 673
Propietate fisiko-kimikoak, 564
Prozesu fotokimikoak, 622
Ez-zuzenak, 623
Fotorreaktiboak, 623
Kontribuzioa, kontaminatzaileen oxidazioan, 624
pe balioak, 625
Fotoerreakzio-abiadura, 623
Mekanismoa, 623
Heterogeneoak, 626
Zuzenak, 622
Etekin kuantikoak kontam.. org., 623
Fotolisi-konstanteak kontam. org., 623
Salinitatea, 568
Definizioa, 568
Klorizitatea, 568
Ur gezetan, 683
Tenperatura, 570
Estratifikazioa, 570
Inbertsioa, 571
Udaberrikoa, 572
Udagoienekoa, 571
Zahartzea, 634
Sistema akuatiko eutrofikoak, 613
*Smog* sulfurosoa, 273
Erkaketa kontaminazio fotokimikoarekin, 273
$SO_2$-a (*ikus* sufre dioxidoa)
Stefan-Boltzmann konstantea, 23
Stefan-Boltzmann konstantea, 23
Stefan-Boltzmann ekuazioa, 23
Stern-Volmer, grafikoak, 14
Stokes (*ikus* Stokes-Cunningham faktorea), 320
Stokes (*ikus* Stokes legea), 319
Stokes (*ikus* Stokes-Einstein legea), 321
Stokes-Cunningham faktorea, 320
Aldakuntza partikula-tamainarekin, 321
Allen-Raabe erlazioa, 320
Stokes-Einstein legea, 321
Stokes-en legea, 319
Sufrearen konposatu erreduzituak, 56, 366
Erreakzioak troposferan (*ikus* troposferako erreakzioak), 366
Sufre dioxidoa, 53, 56
Egonaldi-denbora atmosferan, 57
Oxidazio-abiadura, troposferan, 367
Henry-ren konstante efektiboa, 374
Espezie ionikoen kontzentrazioaren aldakuntza, pH-arekin, 373

Kontzentrazio totalarekin, 374
Ionizazio-orekak, 372
Kontzentrazioa atmosferan, 57
Oxidazioa troposferan
erreakzio heterogeneoak, 372
abiadura globala, 375
eskema, 375
erreakzio homogeneoak fase gaseosoan, 368
abiaduraren kalkulua, 371
beste oxidatzaileekin, 369
Criegee erradikalekin, 369
disolbagarritasun totala, 375
koefiziente zinetikoak, 371
OH erradikalekin, 369
sulfurikoaren formazioa, 371
fase akuosoan, 377
Fe-k katalizatua, 378
koefiziente zinetikoak, 379
erradikal aske oxidatzaileekin, 384
hidroperoxidoekin, 384
nitrogenoaren konposatuekin, 384
$O_2$-arekin, 377
ozonoarekin, 380
ur oxigenatuarekin, 382
aldaketa pH-arekin, 383
sulfurikoa formatuz, 383
gainazalen gainean, 385
kontsiderazio orokorrak, 368
zenbait prozesuren kontribuzioa, 386
Suntsitzea, artikoko merkurioa, 545
Suntsitze-formatzea, estratosferako ozonoa, 503
Ez-katalitikoa, 413
Chapman zikloa, 413
[$O_3$]-a, kalkulua, 506
Prozesu katalitikoak, 507
Orokortasunak, 507
Zikloak, 508, 510
Akoplatuak, 510, 514
Biltegi-espezieak, 513, 514
Bukatze-erreakzioak, 514
Familia desberdinen kontribuzioa, 521
Br-aren parte hartzea, 532
$ClO_x$-rena, 510
$O_3$-aren suntsitze-abiadura, 531
Orokorra, 528, 529
$HO_x$-arena, 510
Kate-erreakzioak, 513
Kate zinetikoaren luzera, 513
Suntsitze-formatzea, troposferako ozonoa, 264

$NO_x$-rena, 510
$NO_x$-ren iturriak, 512
Efektibitatea, 513
Promotoreak, 511

# T

Tamaina Kritikoa, agregatuak, 335
Aldakuntza saturazio-graduarekin, 334
Tenperaturak
Batez besteak, planetan
2040an, 425
2100ean, 425
Azken 11 000 urteetan, 427
Azken 240 000 urteetan, 428
Korrelazioa, $CO_2$-aren eta $CH_4$-aren kontzentrazioekin, 428
Estratifikazioa (*ikus* sistema akuatikoak, tenperaturak), 570
Sistema akuatikoetan (*ikus* sistema akuatikoak, tenperaturak), 570
Termikoa, kontaminazioa (*ikus* kontaminazio termikoa), 685
Termoklina, 571
Termosfera, 17
Toluenoaren fotooxidazioaren produktuak, 223
Toxizitatea
Dioxinak, 678, 679
Platinoa, 649
Toxikoak, merkurioaren formak, 654, 655
Transferentzia-koefizienteak
$SO_2$-arena: Aldakuntza, gainazalaren zimurtasunarekin, 315
Transferentzia, gasak, airea-ura (*ikus* sistema akuatikoak, gasak), 572
Transferentzia-abiadura, airea-ura (*ikus* sistema akuatikoak, gasak), 572
Trantsizioak, egoera elektronikoen artean, 142
Selekzio-arauak, 154
Trofikoa, maila, 658
Tropopausa, 17
Troposfera, 17
Prozesu heterogeneo garrantzitsuak, 364
$SO_2$-aren oxidazio-abiadura, 366
Troposferako erreakzioak,
aerosolen eragina, 235
alkanoenak, 179
alkenoenak, 195
Aerosolen formazioarekin, 212
beste oxidatzaile batzuekin, 212
hidroxilo erradikalekin, 195
nitrato erradikalekin, 202
ozonoarekin, 208
OH-etekinak, 209
alkilo erradikalena, 183
alkilperoxilo erradikalena, 184

deskonposizio bimolekularrena, 186
hidroperoxilo erradikalekin, 188
nokturnoa, 188
oxido nitrikoarekin, 184
alkinoenak, 214
alkoxilo erradikalena, 189
deskonposizioa, 191
isomerizazioa, 190
nitrogenoaren oxidoekin, 192
oxigenoarekin, 189
amoniakoarenak, 251
HAPena, OH-arekin, 226
hidrokarburo aromatikoenak, 216
aerosolen formazioa, 222
beste oxidatzaile batzuekin, 226
hidroxilo erradikalekin, 216
produktuak, 222
KOLena, 260
konposatu organiko oxigenatuenak, 229
alkoholak eta eterrak, 234
eterrak, 234
karboniloa, 231
fotolisia, 231
nitrogenoaren konposatu ezorganikoenak, 236
nitrogeno oxidoenak, 238
bizitza-denborak, 241, 244
heterogeneoak, 242
$N_2O_5$-aren abiadura-konstanteak, 246
$NO_2$-aren abiadura-konstanteak, 244
$NO_2$-aren oxidazioa (*ikus* $NO_2$-a), 389
$NO_3$-aren abiadura-konstanteak, 246
NO-aren abiadura-konstanteak, 241
nitrogenoaren oxidazidoenak, 247
abiadura-konstanteak, 249
$HONO_2$-arenak, 249
$HONO_3$-arenak, 249
HONO-arenak, 247
nitrogenoaren konposatu organikoenak, 253
alkilnitratoak, 253
aminak, 256
hidrazinak, 255
nitraminak, 257
nitrosaminak, 257
PAN, 253
PBzN, 254
peroxiazilnitratoak, 255
PPN, 254
sufrearen konposatu erreduzituak, 366
oxidazioaren koefiziente zinetikoak, 366

oxidazio-prozesuen eskema, 367
Troposferaren Kimika,
Interakzioa Estratosferako Kimikarekin (*ikus* Estratosferaren Kimika)
Turbulentzia
Fluxu turbulentua, 405
Garraio turbulentua, 405
Operadorea, 409

# U

Ur naturalak, 585
ahalmena, neutralizazio azidorako,590
alkalinitatea, 588
biomateriaren eragina, 616
gogortasuna, 592
indizea, 592
ur gogorren propietateak, 593
Ur-baliabideak, 561
Ura
absortzio-espektroa, IRan, 432
baliabideak, ura, 561
egonaldi-denborak hidrosferan, 560
erreserbak, ozeanoetan, 561
kontaminazio biologikoa, 557
munduko kontsumoa, 561
propietate fisiko-kimikoak, 562
Ura, edatekoa, erradioaktibitatea, 693
maila maximoak, 694
Uraren purifikazio mikrobiologikoa, 642
Erkaketa, oxidatzaileen artean, 647
Kloraminak, 644
Kloro dioxidoa, 644
Kloroa, 644
Ozonoa, 644
Permanganatoa, 644
Uraren kontaminazio biologikoa, 557, 642
Uraren propietate fisiko-kimikoak, 562
Uren erreserbak ozeanoetan, 561
UV erradiazioa (*ikus* erradiazioa, UV), 546

# Z

Z eskema, 605
Zabakunde-faktorea, 173
Zabalera optikoa, 90
Zahartzea, sistema akuatikoena, 634
Zeharkatzea, mintzetako prozesuak, 666
Zianuroa, sistema akuatikoetan, 681
Ziklo biogeokimikoa, 9
    N-arena, 442
Ziklo hidrologikoa, 559
Zona afotikoa, 611
Zona eufotikoa, 611
Zona fotikoa, 611
Zona, Konbergentzia Intertropikala, 34
Zurrunbiloak (difusio-koefizienteak), 407
Zurrunbiloen bidezko difusioaren koefizienteak, 407

$\alpha$ koefizientea, 519

## Kimika sailean argitaratu diren beste liburu batzuk

*Etxean egiteko perfumeri produktuak*
Louis Wapniarski, Juan Selva
Fernando Mijangos (itzul.)
1987an argitaratua
ISBN: 84-404-0999-0

*Termodinamika makroskopikoa*
Jose Mari Elorza
1991n argitaratua
ISBN: 84-86967-34-1

*Erreologia. Teoria eta praktika*
Antxon Santamaria eta Elias Untzueta
1998an argitaratua
ISBN: 84-86967-64-3

*Kimika orokorra*
Kimika Saila
1998an argitaratua
ISBN: 84-86967-71-6

*Kimikako problemak*
Itxiar Urretxa eta Jazinto Iturbe
1999an argitaratua
ISBN: 84-86967-97-X

*Usainak eta perfumeak: literaturatik kimikara*
Fernando Mijangos
2001ean argitaratua
ISBN: 84-8438-022-X

*Elikagaiak, elikadura eta dietetika*
Edurne Simón, Bittor Rodríguez eta Idoia Labayen
2007an argitaratua
ISBN: 978-84-8438-092-4

*Sukaldaritza-teknologia: sukaldaritza-prozesuen oinarri zientifikoak*
Encarnación Goikoetxea Osés
2010ean argitaratua
ISBN: 978-84-8438-331-4

*Transesterifikazioak. Biodieselak. Nola lortu biodiesela sukaldeko olioa erabiliz?*

Eneritz Anakabe Iturriaga, Sonia Arrasate Gil, Gorka Bueno Mendieta, Fernando Mijangos Ugarte, Estibaliz Olivares Esteban

2011n argitaratua
ISBN: 978-84-8438-340-6